ZUR KINETIK UND THERMODYNAMIK DER BILDUNG SOLVENSSEPARIERTER METALLKOMPLEXE

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Alexander Bonsen
aus Braunschweig

Göttingen 1976

ZUR KINETIK UND THERMODYNAMIK DER BILDUNG SOLVENSSEPARIERTER METALLKOMPLEXE

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Alexander Bonsen
aus Braunschweig

Göttingen 1976

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent: Prof. Dr. H. STREHLOW

Korreferent: Prof. Dr. H.Gg. WAGNER

Tag der mündlichen Prüfung: 1. Juli 1976

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1973 bis Mai 1976 im Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie in Göttingen unter der Leitung von Herrn Professor Dr. H. STREHLOW angefertigt.

Herrn Professor Dr. H. STREHLOW danke ich für anregende Diskussionen und wertvolle Hinweise.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534921_0047

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
I. Einleitung	1
II. Grundlagen der Theorie der chemischen Relaxation	4
1. Prinzip und Lösung der Differentialgleichung	4
2. Die Relaxationsamplitude	6
III. Experimentelle Methoden	9
1. Die Drucksprung-Relaxationsmethode	9
2. Die Ultraschallverfahren	11
3. Die Resonatormethode	14
a) Die Resonatorzelle	16
b) Experimentelles zur Resonatormethode	18
c) Zusammenhang zwischen dem Schallabsorptionskoeffizienten α und der Halbwertsbreite Δf	20
4. Die Ultraschall-Pulsmethode mit konstantem Wandlerabstand	24
5. Die Hyperschallmethode	26
a) Die Schalldurchlässigkeit der Meßzelle	28
IV. Kinetische Untersuchung der Komplexbildung von Nickelacetat in wäßrigen Lösungen	31
1. Meßergebnisse	32
2. Auswertung der Messungen	35
a) Drucksprungmessungen	35
b) Ultraschallmessungen	41
3. Diskussion	45
a) Ergebnisse aus den Drucksprungmessungen	45
b) Ergebnisse aus den Ultraschallmessungen	48
V. Kinetische Untersuchung der Komplexbildung mehrerer Hexacyanoferrate in wäßrigen Lösungen	50
1. Meßergebnisse und ihre Diskussion	51

Seite

VI. Kinetik der Bildung solvensseparierter $AlSO_4^+$-Komplexe 54

1. Meßergebnisse und ihre Auswertung 54

2. Diskussion der Ergebnisse 58

VII. Kinetische Untersuchungen der $ScSO_4^-$-Komplexbildung 61

1. Meßergebnisse 61

2. Auswertung der Meßergebnisse 61

a) Berechnungen von Relaxationszeiten, Γ-Faktoren und Reaktionsvolumen für einen dreistufigen Ionenassoziationsmechanismus 65

b) Die numerische Auswertung der Meßergebnisse 70

3. Diskussion 75

VIII. Zusammenfassung 79

IX. Literatur 83

I. EINLEITUNG

Der Begriff der Ionenassoziation wurde von BJERRUM [1] im Jahre 1926 eingeführt. BJERRUM ging aus von einem Modell harter elektrisch geladener Kugeln in einem dielektrischen Kontinuum und berechnete die Wahrscheinlichkeit, daß sich in der Umgebung eines Ions auf Grund COULOMBscher Kräfte ein Gegenion befindet. Die Wahrscheinlichkeitsfunktion besitzt bei dem Ionenabstand r_M ein Minimum. BJERRUM schlug vor, alle Ionen mit einem Abstand kleiner als r_M als assoziiert und alle Ionen mit einem Abstand größer als r_M als dissoziiert anzunehmen. Trotz der Erfolge dieser Theorie [2] mußte sie unbefriedigend bleiben, da die Annahme, r_M als kritischen Radius zu betrachten, als recht willkürlich erscheint und da r_M so große Werte annehmen kann, daß diese mit der Auffassung von assoziierten Ionenpaaren nur schwer zu vereinbaren sind. FUOSS [3] leitete daher, indem er von dem gleichen Modell wie BJERRUM ausging, einen häufig benutzten Ausdruck [2,4] für die Assoziationskonstante von Kontaktionen ab.

Zu einem tieferen Verständnis der Ionenassoziation trugen schließlich kinetische Untersuchungen von Ionenreaktionen entscheidend bei; denn diese zeigten, daß die diskrete Natur der Solvatationsschichten berücksichtigt werden muß. EIGEN et al. [5] führten im Jahre 1953 die hohe Ultraschallabsorption in einer Reihe von wäßrigen Elektrolytlösungen zurück auf Relaxationseffekte spezifischer Ionenwechselwirkungen. Die Ultraschallmessungen hatten zwei Absorptionsmaxima ergeben, die durch einen Assoziationsvorgang mit schrittweiser Substitution der Hydratwassermoleküle durch den Komplexliganden erklärt wurden.

EIGEN und TAMM [6] wiesen 1962 darauf hin, daß ein zweistufiger Assoziationsmechanismus "noch keine vollauf befriedigende Übereinstimmung mit den experimentellen Werten" ergab, und sie schlugen daher den folgenden dreistufigen Mechanismus für die Bildung von Ionenkomplexen des Metalls M und des Liganden L in Wasser vor:

$$M_{aq}^{m+} + L_{aq}^{l-} \rightleftharpoons [MOH_2OH_2L]_{aq}^{(m-1)+} \rightleftharpoons [MOH_2L]_{aq}^{(m-1)+} \rightleftharpoons ML_{aq}^{(m-1)+}. \quad (I,1)$$

Im ersten Reaktionsschritt nähern sich die freien hydratisierten Ionen einander so weit, daß sie nur noch von den jeweils innersten Hydrathüllen getrennt sind. Dieser Komplex wird mit "outer-outer-sphere" - Komplex bezeichnet. In der nächsten Reaktionsstufe entsteht der "outer-sphere" - Komplex: Metallion und Ligand sind durch eine monomolekulare Hydratschicht getrennt. Schließlich führt der dritte Reaktionsschritt zur Bildung des Kontaktkomplexes von M und L, dem "inner-sphere" - Komplex. Der erste Schritt erfolgt mit diffusionskontrollierter Geschwindigkeit, und auch der zweite Schritt ist sehr schnell und kann nur mit Ultraschallmethoden gemessen werden. Da zumindest der erste Reaktionsschritt an der äußersten Grenze des Meßbereichs der Relaxationsmethoden liegt, gibt es bisher nur wenige Arbeiten [7-10], in denen die Bildung der solvensseparierten Metallkomplexe untersucht wird. Auch scheint die Frage, ob der Assoziationsmechanismus (I,1) zwei- oder dreistufig ist, nicht hinreichend geklärt.

Mit dieser Arbeit soll ein Beitrag zur Aufklärung des Mechanismus der Metallkomplexbildung geleistet werden. Insbesondere wird über Untersuchungen zur Bildung solvensseparierter

Ionenpaare berichtet, wobei auch die Frage nach der Mehrstufigkeit der Ionenassoziation diskutiert wird. Für diese Aufgabenstellung wurde die Kinetik mehrerer schwacher Metallkomplexe in wäßrigen Lösungen mit Hilfe verschiedener Relaxationstechniken untersucht. Diese kinetischen Methoden haben den Vorteil, daß zwischen den verschiedenen, aber stöchiometrisch gleichen Komplexen in Gl. (I,1) unterschieden werden kann.

II. GRUNDLAGEN DER THEORIE DER CHEMISCHEN RELAXATION

1. Prinzip und Lösung der Differentialgleichung

Für die Untersuchung der Kinetik von Metallkomplexen haben sich die chemischen Relaxationsverfahren als besonders geeignet erwiesen [5,11]. Bei diesen Verfahren wird das Gleichgewicht eines chemischen Systems gestört, indem ein äußerer Parameter (wie z.B. Temperatur, Druck, elektrische Feldstärke) schnell geändert wird. Die Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht nach der Störung wieder einstellt, ist im allgemeinen eine Funktion f von der Abweichung vom Gleichgewichtszustand

$$-\frac{dc}{dt} = f(c-\bar{c}) \quad , \qquad (II,1)$$

wobei c die tatsächliche Konzentration eines Reaktanten und $\bar{c}$ dessen Gleichgewichtskonzentration ist. Bei den meisten Relaxationstechniken wird das Gleichgewicht nur geringfügig gestört, so daß $(c-\bar{c}) \ll \bar{c}$ ist und die Differentialgleichung (II,1) linearisiert werden darf:

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{1}{\tau}(c-\bar{c}) \, . \qquad (II,2)$$

Die reziproke Proportionalitätskonstante τ hat die Dimension einer Zeit und wird Relaxationszeit genannt. Sie hängt ab vom Reaktionsmechanismus, von den Geschwindigkeitskonstanten, von den Gleichgewichtskonstanten und von den Konzentrationen der Reaktanten.

Je nach Art der Zeitabhängigkeit des Störparameters teilt man die Relaxationsmethoden in zwei Gruppen:

a) "Sprungmethoden". Bei diesen wird der Störparameter sprunghaft geändert, d.h. innerhalb eines Zeitintervalls, das kurz ist im Vergleich zur Relaxationszeit des Systems. In diesem Fall lautet die Lösung der Differentialgleichung (II,2) (die Änderung erfolge zur Zeit $t = 0$):

$$c(t) = (c-\bar{c})_{t=0}\, e^{-t/\tau} . \qquad (II,3)$$

b) "Stationäre Methoden". Bei diesen ändert sich der Störparameter periodisch (meist sinusförmig) mit der Zeit. Für den Fall einer sinusförmigen Störung kann die Gleichgewichtskonzentration als Funktion von Zeit t und Ort z im allgemeinen folgendermaßen beschrieben werden:

$$\bar{c}(t,z) = c^{o} + \hat{c}\, e^{i\omega t}\, e^{-\gamma z} . \qquad (II,4)$$

c^{o} ist definiert als Konzentration bei fehlender Störung, ω ist die Kreisfrequenz und γ eine komplexe Ausbreitungskonstante. Mit dieser Funktion für $\bar{c}(t,z)$ kann die Differentialgleichung (II,2) integriert werden, und man erhält für das zeitliche und räumliche Verhalten der tatsächlichen Konzentration $c(t,z)$ im stationären Zustand $t \gg \tau$:

$$c(t,z) = c^{o} + \hat{c}\, \frac{1 - i\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}\, e^{i\omega t}\, e^{-\gamma z} . \qquad (II,5)$$

Aus den Gln (II,4) und (II,5) folgt für die Variationen der Konzentrationen

$$\delta c(t,z) = \frac{1 - i\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}\, \delta\bar{c}(t,z) . \qquad (II,6)$$

Der komplexe Proportionalitätsfaktor zeigt, daß $\delta c(t,z)$ gegenüber $\delta\bar{c}(t,z)$ bzw. dem Störparameter um einen Phasenwinkel $\varphi = -\arctan(\omega\tau)$ verzögert ist. Außerdem ist die maximale Abweichung der tatsächlichen Konzentration vom Referenzwert c^o um den Faktor $[1+(\omega\tau)^2]^{-1/2}$ kleiner als die maximale Abweichung der Gleichgewichtskonzentration von c^o.

Dieses Verhalten hat bei Verwendung von Ultraschallverfahren, bei denen der Wechseldruck einer Schallwelle als Störparameter benutzt wird, eine Frequenzabhängigkeit von meßbaren Größen wie Schallgeschwindigkeit und Absorptionskoeffizienten zur Folge.

2. Die Relaxationsamplitude

Die in dieser Arbeit diskutierten kinetischen Messungen wurden mit dem Drucksprung- und Ultraschall-Relaxationsverfahren durchgeführt. Bei beiden Methoden wird das Gleichgewicht einer chemischen Reaktion durch eine adiabatische Druckänderung δp verschoben. Für die Variation der Gleichgewichtskonzentration $\delta\bar{c}$ eines Reaktionspartners gilt unter diesen Bedingungen:

$$\delta\bar{c} = \frac{d\bar{c}}{d\ln K}\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_S \delta p = \frac{d\bar{c}}{d\ln K}\left[\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S\right] \delta p. \qquad (II,7)$$

K ist die Gleichgewichtskonstante der chemischen Reaktion. Der Differentialquotient $d\bar{c}/d\ln K$ wird Γ-Faktor genannt. Bei gegebenem Reaktionsmechanismus läßt er sich aus den Gleichgewichtskonstanten und den Einwaagekonzentrationen berechnen. Mit den folgenden Beziehungen

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V}{RT} , \qquad (II,8)$$

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2} \qquad (II,9)$$

und

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{\alpha T}{\rho c_p} \qquad (II,10)$$

erhält man für Gleichung (II,7)

$$\delta\bar{c} = \Gamma\left(-\frac{\Delta V}{RT} + \frac{\Delta H}{RT^2}\frac{\alpha T}{\rho c_p}\right)\delta p , \qquad (II,11)$$

wobei ΔV das Reaktionsvolumen, ΔH die Reaktionsenthalpie, R die Gaskonstante, α der thermische Ausdehnungskoeffizient, ρ die Dichte und c_p die spezifische Wärme der Flüssigkeit ist. Unter adiabatischen Bedingungen ergibt sich die Abhängigkeit der Temperatur vom Druck in verdünnten Lösungen mit dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha = 0{,}21 \cdot 10^{-3}\,K^{-1}$, der Dichte $\rho = 1\,g\,cm^{-3}$, der spezifischen Wärme $c_p = 1\,cal\,g^{-1}\,K^{-1}$ bei der Temperatur T = 292,15 K zu

$$\frac{\alpha T}{\rho c_p} = 1{,}45 \cdot 10^{-3}\,K\,atm^{-1} . \qquad (II,12)$$

Für die Bildung von Metallkomplexen sind Reaktionsvolumina von $10\,cm^3\,Mol^{-1}$ typisch, und die Reaktionsenthalpien sind meist kleiner als $5 \cdot 10^3\,cal\,Mol^{-1}$. Setzt man diese Werte in Gl. (II,11) ein, so wird der erste Summand mindestens zehnmal so groß wie der zweite, der daher näherungsweise vernachlässigt werden kann. Die Gl. (II,11) vereinfacht sich damit zu:

$$\delta\bar{c} = -\frac{\Delta V}{RT}\Gamma\,\delta p\,. \qquad \text{(II,13)}$$

Ist für die untersuchte Reaktion die Gleichgewichtskonstante bekannt, läßt sich aus der Relaxationsamplitude nach Gl. (II,13) das Reaktionsvolumen bestimmen.

III. EXPERIMENTELLE METHODEN

1. Die Drucksprung-Relaxationsmethode

Für die Untersuchung von chemischen Relaxationen, deren Relaxationszeiten τ im Bereich 100 sec > τ > 70 µsec liegen, wurde eine Drucksprungapparatur mit Leitfähigkeitsdetektion benutzt, wie sie von STREHLOW und BECKER [12] entworfen und von KNOCHE und WIESE [13] weiterentwickelt worden ist. Treten in wäßrigen Lösungen freie Ionen zu Komplexen zusammen, so hat dies meistens eine relativ große Zunahme des Volumens und eine große Leitfähigkeitsänderung zur Folge. Das macht dieses Verfahren für die Aufgabenstellung besonders geeignet.

In Abb. 1 ist die Drucksprungapparatur schematisch dargestellt. In dem kreisförmig eingezeichneten Autoklaven befinden sich zwei Leitfähigkeitsmeßzellen (1) (Meßzelle und Zelle für Vergleichslösung). Nach oben wird der mit Wasser gefüllte Autoklav mit einer Messingmembran verschlossen. Mit einer Handpumpe wird zusätzliches Wasser in den Autoklaven gepreßt und so Druck auf die mit dünnen Plastikmembranen verschlossenen Zellen ausgeübt. Bei ungefähr 150 atm platzt die Messingmembran spontan. Der Druck fällt in 50 µsec auf Normaldruck ab. Durch diese Zeit ist die Kurzzeitgrenze der Apparatur gegeben.

Die beiden Leitfähigkeitsmeßzellen und das Potentiometer bilden eine WHEATSTONE-Brücke. Parallel zu den Zellen sind zwei abstimmbare Kondensatoren (4) geschaltet. Als Spannungsquelle dient ein 40 kHz-Generator (3). Das Brückensignal wird verstärkt und auf einen Oszillographen gegeben. Vor jedem Experiment wird die Brücke resistiv und kapazitiv abgeglichen. Der Druckabfall

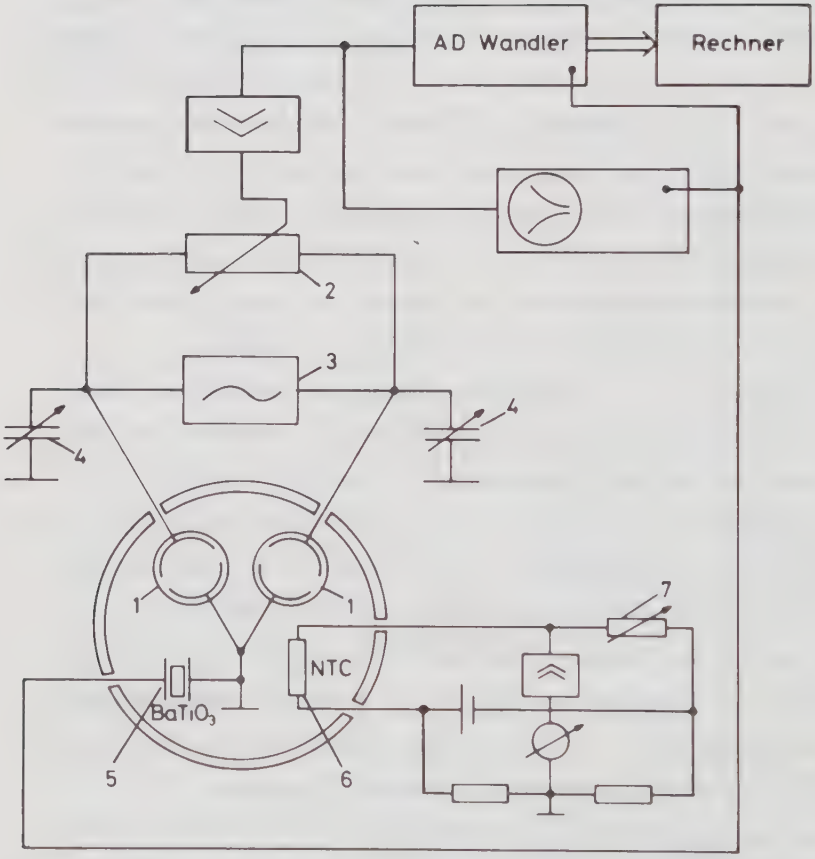

Abb. 1: Schematisches Diagramm der Drucksprung-Apparatur

im Autoklaven verursacht an dem $BaTiO_3$-Kristall (5) einen Spannungspuls, der sowohl den Oszillographen als auch den AD-Wandler zur Datenerfassung triggert. Durch diesen integrierenden AD-Wandler, der von KRIŽAN und STREHLOW [14] entwickelt worden ist, wird das Signal/Rausch-Verhältnis erheblich verbessert. Das digitalisierte Signal wird on-line in einen kleinen Computer (WANG 600) gegeben, wo es mit einem von STREHLOW und JEN [15] erstellten Programm ausgewertet wird.

Zur Bestimmung der Temperatur im Autoklaven wird der elektrische Widerstand des NTC-Widerstandes in einer Brückenanordnung gemessen. Die Genauigkeit der Temperaturbestimmung beträgt $\pm$ 0,1°C.

2. Die Ultraschallverfahren [11,16]

In allen drei benutzten Ultraschallapparaturen wurde die Kinetik der Elektrolytlösungen untersucht, indem in ihnen der Schallabsorptionskoeffizient in Abhängigkeit von der Frequenz bestimmt wurde.

Zur Herleitung einer Beziehung für den Absorptionskoeffizienten benötigt man die EULERsche Grundgleichung und die Kontinuitätsgleichung, die in der linearen Akustik im eindimensionalen Fall folgende einfache Form annehmen:

$$\rho_o \frac{\partial v}{\partial t} = -\frac{\partial p}{\partial z} \qquad \text{und} \qquad \rho_o \frac{\partial v}{\partial z} = -\frac{\partial \rho}{\partial t} \; ; \qquad \text{(III,1)}$$

v ist die Schallschnelle, p der Schalldruck und ρ die Dichte. Um die Schnelle zu eliminieren, differenziert man partiell nach dem Ort z bzw. nach der Zeit t und erhält so die Wellengleichung

$$\frac{\partial^2 p}{\partial z^2} = \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} \; . \qquad \text{(III,2)}$$

Den Druck in einer ebenen Schallwelle kann man beschreiben durch

$$p(t,z) = p_o + \hat{p}\, e^{i\omega t}\, e^{-\gamma z} \; , \qquad \text{(III,3)}$$

wobei p_o den Druck ohne Schallwelle und $\hat{p}$ den Scheitelwert des Schalldrucks angibt. ω ist die Kreisfrequenz und γ die komplexe Ausbreitungskonstante. Analog zu Gl. (III,3) wird für die Dichte der Ansatz

$$\rho(t,z) = \rho_o + \hat{\rho}\, e^{i\omega t}\, e^{-\gamma z} \qquad \text{(III,4)}$$

gemacht.

Da in einer (homogenen) Lösung die Änderung der Dichte $\delta\rho_{chem}(t,z)$ bei Ablauf einer chemischen Reaktion der Änderung der tatsächlichen Konzentration proportional ist

$$\delta\rho_{chem}(z,t) = -\rho_o(\Delta V)\, \delta c(t,z) \; , \qquad \text{(III,5)}$$

[(ΔV): Reaktionsvolumen], ist auch $\delta\rho_{chem}(z,t)$ gegenüber $\delta\bar{c}(t,z)$ bzw. $\delta p(t,z)$ nach Gl. (II,6) phasenverschoben. Damit erhält man für die Differentialgleichung (III,2)

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2}\left(p_o + \hat{p}\, e^{i\omega t}\, e^{-\gamma z}\right) = \frac{\partial^2}{\partial t^2}\left(\rho_o - \rho_o(\Delta V)\, \frac{1 - i\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}\, \hat{c}\, e^{i\omega t}\, e^{-\gamma z}\right) . \qquad \text{(III,6)}$$

Nach Ausführung der Differentiation ergibt sich:

$$\gamma^2 \hat{p} = -\omega^2 \rho_o (\Delta V) \frac{1 - i\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \hat{c} \,. \qquad \text{(III,7)}$$

Die komplexe Ausbreitungskonstante γ kann man aufspalten in einen Realteil α, der Absorptionskoeffizient genannt wird, und in einen Imaginärteil ß, den man Phasenkonstante nennt. Ein Vergleich der Imaginärteile in Gl. (III,7) liefert damit

$$2 \beta \alpha_{chem} = -\omega^2 \rho_o (\Delta V) \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \frac{\hat{c}}{\hat{p}} \,. \qquad \text{(III,8)}$$

Solange der Absorptionskoeffizient klein ist, d.h. $\alpha \lambda \ll 1$ (λ Wellenlänge), kann ß gleichgesetzt werden mit der Wellenzahl $k = 2\pi/\lambda = \omega/c_s$ (c_s : Schallgeschwindigkeit), und man erhält für den Absorptionskoeffizienten

$$2 \alpha_{chem} = -c_s \rho_o (\Delta V) \tau \frac{\omega^2}{1 + (\omega\tau)^2} \frac{\hat{c}}{\hat{p}} \,. \qquad \text{(III,9)}$$

Für die Variation der Gleichgewichtskonzentration, verursacht durch eine Druckänderung, wurde in Gl. (II,13) eine Beziehung hergleitet. Berücksichtigt man dieses Ergebnis, so wird aus Gl. (III,9)

$$\alpha_{chem} = \frac{c_s \rho_o (\Delta V)^2 \Gamma \tau}{2 RT} \frac{\omega^2}{1 + (\omega\tau)^2} \,. \qquad \text{(III,10)}$$

Aus der Frequenzabhängigkeit des Schallabsorptionskoeffizienten lassen sich nach Gl. (III,10) die Relaxationszeit τ und - falls Γ berechnet werden kann - das Reaktionsvolumen (ΔV) bestimmen.

Um den Schallabsorptionskoeffizienten in chemischen Sy-

stemen mit mehreren Relaxationsvorgängen anzugeben, muß man über diese summieren und einen Term addieren, der durch Reibungs- und Wärmeleitfähigkeitsverluste in der Flüssigkeit verursacht wird. Daher erhält man im allgemeinen Fall für den Schallabsorptionskoeffizienten

$$\alpha = \omega^2\left(B + \sum_i \frac{A_i \tau_i}{1 + (\omega\tau_i)^2}\right) \qquad \text{(III,11)}$$

mit

$$A_i = \frac{c_s \rho_o (\Delta V_i)^2 \Gamma_i}{2RT} . \qquad \text{(III,12)}$$

3. Die Resonatormethode

Für die Bestimmung der Schallabsorptionskoeffizienten $\alpha(f)$ im Frequenzbereich 0,23 - 36 MHz wurde ein akustisches Resonatorverfahren benutzt [17,18].

In diesen Frequenzbereichen - insbesondere unter 5 MHz - sind die Absorptionskoeffizienten in wäßrigen Lösungen sehr klein. Um dennoch meßbare Effekte zu erhalten, benötigt man daher bei den konventionellen Verfahren zur Bestimmung der Schallabsorption große Meßstrecken; somit sind mit sinkender Frequenz immer größere Probemengen erforderlich. Dies ist nicht nur unhandlich, sondern kann auch sehr teuer werden bzw. die Untersuchung von Substanzen, die nur in geringen Mengen verfügbar sind, unmöglich machen.

In dem Resonatorverfahren versucht man, diese Nachteile dadurch zu eliminieren, daß man die Meßstrecke faltet, d.h., man läßt die Schallwelle zwischen zwei feststehenden Schall-

wandlern hin- und herlaufen.

Die Abb. 2 zeigt ein Blockschaltbild für die Resonator-

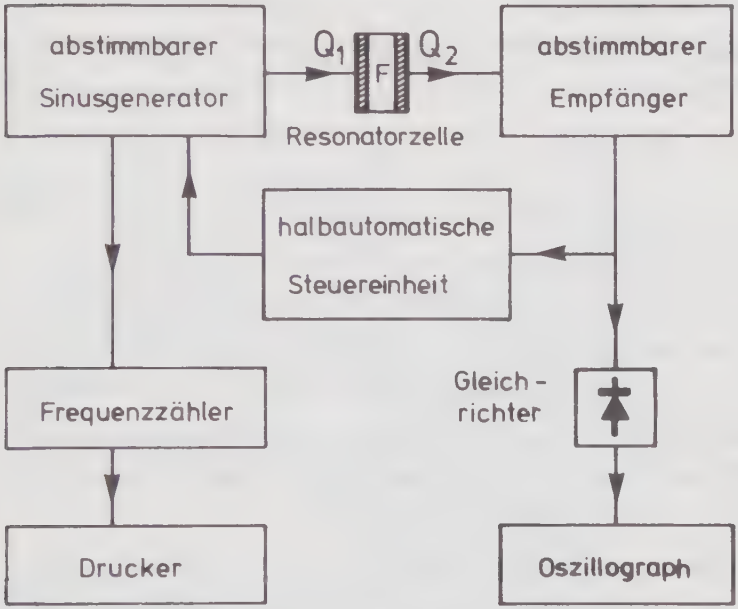

Abb. 2: Schematisches Diagramm der Ultraschall-Resonatorapparatur

technik. Der akustische Resonator selbst besteht aus einem zylindrischen Meßraum, dessen Grundflächen von zwei Quarzkristallen gebildet werden, die als Schallwandler dienen (x-Schnitt für Dickenschwingungen). Ein abstimmbarer Sinusgenerator regt den Sendequarz Q_1 durch den reziproken piezoelektrischen Effekt zu Dickenschwingungen an. Dies erzeugt in der Meßlösung eine Schallwelle, die nach Durchlaufen der Lösung auf den Empfangsquarz Q_2 trifft. Durch den direkten piezoelektrischen Effekt gibt dieser eine der Druckamplitude proportionale elek-

trische Spannung ab. Nachdem das Signal verstärkt worden ist, wird es von einem Voltmeter gemessen und mit einem Oszillographen sichtbar gemacht.

Genügt die Frequenz f der Bedingung

$$f_n = \frac{\omega_n}{2\pi} = n\frac{c_s}{2l} \qquad n = 1,2,3... \qquad (III,13)$$

(c_s: Schallgeschwindigkeit, l: Wandlerabstand), so bildet sich zwischen den Quarzkristallen ein stehendes Schallwellenfeld aus. Mit Hilfe eines Wobbelgenerators kann die Frequenzabhängigkeit des Empfangssignals auf dem Oszillographenschirm gezeigt werden. Die Umhüllende dieses Graphen ist eine Resonanzkurve. Das Signal wird bei f_n maximal. Die Halbwertsbreiten der Resonanzkurven $(\Delta f_n)_H$ sind im Idealfall den Absorptionskoeffizienten $\alpha(f_n)$ der Meßlösung proportional.

Man erhält beim Resonatorverfahren für die diskrete Frequenzfolge f_n die entsprechenden Absorptionskoeffizienten der Meßlösung. Der Frequenzabstand $(f_n - f_{n-1})$ ist durch Gl. (III,13) gegeben. Alle Größen werden allein aus Frequenzmessungen ermittelt, die über einen Zähler direkt in einen kleinen druckenden Tischrechner gegeben werden. Frequenzmessungen können mit modernen elektronischen Hilfsmitteln so genau ausgeführt werden, daß auch relativ kleine Effekte zu beobachten sind.

a) Die Resonatorzelle

Für den Frequenzbereich 0,7 MHz bis 36 MHz wurde eine Resonatorzelle benutzt, die mit Quarzkristallen von 20 mm Durchmesser und 4 MHz Grundfrequenz ausgestattet ist. Für den Frequenzbereich 0,23 MHz bis 1,5 MHz wurde eine neue Resonator-

zelle gebaut. Sie wird betrieben mit Kristallen, die 60 mm Durchmesser und 2 MHz Grundfrequenz haben.

In ihrer Konstruktion sind die beiden Zellen ansonsten identisch. Die Abb. 3 zeigt einen Querschnitt durch die kleinere der Meßzellen. Der Meßraum wird gebildet von den Quarzkri-

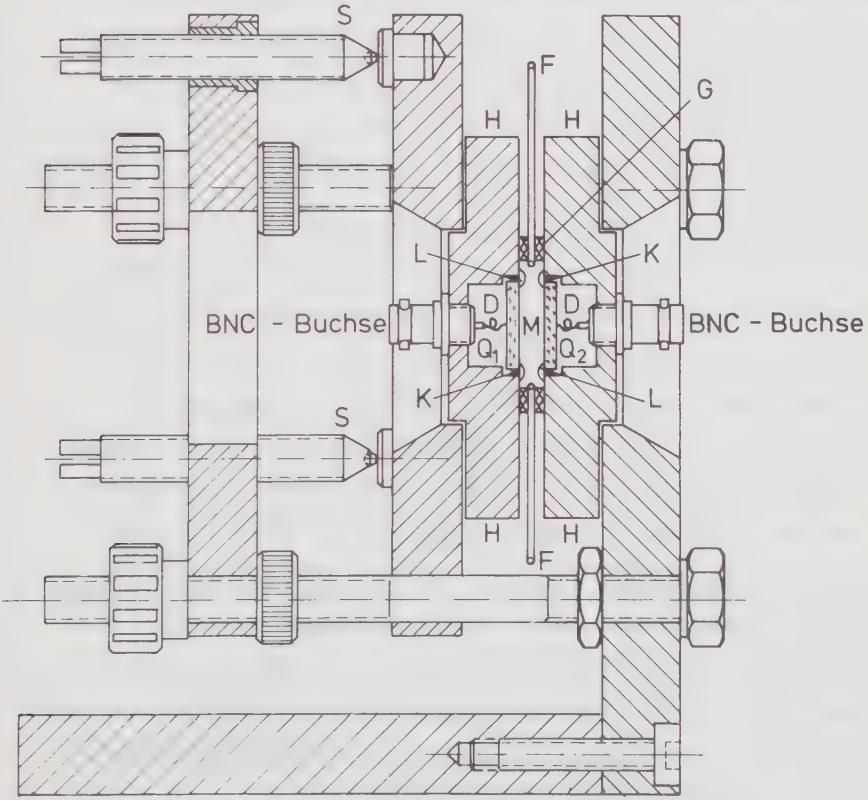

Abb. 3: Querschnitt durch die Resonatorzelle

stallen Q_1, Q_2 und von einem Gummiring G. Die Zelle kann zwischen T = 0°C und T = 50°C thermostatiert werden. Durch die Kanülen F wird sie gefüllt bzw. geleert. Die Quarze sind an ihren

Rändern mit geringen Mengen eines Klebstoffs K in ihre Halterungen H eingeklebt, die in Kontakt stehen mit dem thermostatierten Mantel. Die Flächen der Quarze sind mit Gold bedampft. Leitsilberbrücken L stellen den Kontakt zwischen den inneren Elektroden und der Masse her. Die elektrische Verbindung zu den äußeren Elektroden übernehmen sehr feine, elastische Drähte, die die Elektroden berühren. Durch drei fein-verstellbare Schrauben S preßt man mit den Quarzhalterungen den Gummiring mehr oder weniger zusammen und bewirkt so eine Abdichtung des Meßraumes und eine Winkelverstellung der Quarze zueinander.

b) Experimentelles zur Resonatormethode

In Abb. 4 sind Halbwertsbreiten (Δf), die mit beiden benutzten Zellen in Wasser bei einer Temperatur von 25°C gemessen wurden, gegen die Frequenz f aufgetragen. Die Abbildung zeigt außerdem eine theoretische Gerade für Halbwertsbreiten in Wasser, die aus dem bekannten Schallabsorptionskoeffizienten von Wasser errechnet wurde. Für höhere Frequenzen wird bei beiden Zellen die Halbwertsbreite hauptsächlich durch den Dämpfungsanteil des Wassers bestimmt. Im unteren Frequenzbereich sinkt die gemessene Güte $Q = f/(\Delta f)$ des Resonators: wenn die Schallwellenlänge etwa so groß ist wie der Kristalldurchmesser, wird mit abnehmender Frequenz ein wachsender Anteil der Schallenergie divergent abgestrahlt und geht dem kohärenten Wellenfeld verloren.

Die Minima in den Meßkurven geben die unteren Grenzfrequenzen der Zellen an. Je nach Größe des Meßeffektes kann auch unterhalb dieser Grenzfrequenzen (mit verminderter Genauigkeit) der Schallabsorptionskoeffizient der Meßlösung bestimmt werden.

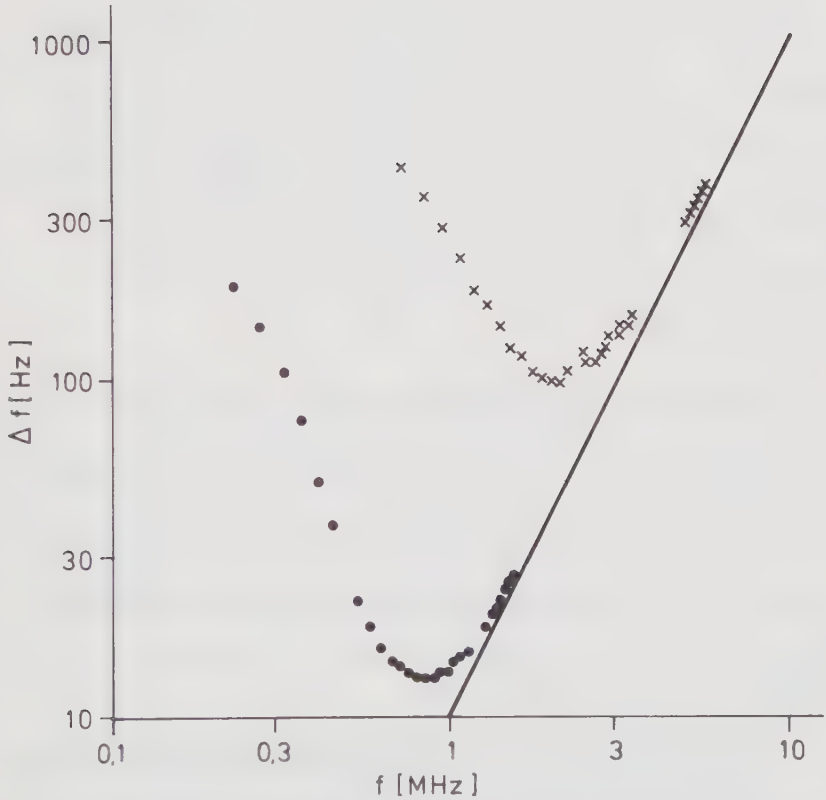

Abb. 4: Die Abbildung zeigt gemessene Halbwertsbreiten Δf als Funktion der Frequenz f der mit Wasser gefüllten Zellen bei 25°C. Die Gerade gibt den allein durch die Wasserdämpfung verursachten Anteil von Δf an (errechnet nach Gl. III,34).

x Meßwerte der kleinen Resonatorzelle mit 20 mm Quarzdurchmesser, 4 MHz Quarzgrundfrequenz und 3,5 ml Zellvolumen

● Meßwerte der großen Resonatorzelle mit 60 mm Quarzdurchmesser, 2 MHz Quarzgrundfrequenz und 65 ml Zellvolumen

Die Energieverluste eines Resonators sind umgekehrt proportional zu seiner Güte. Man darf annehmen, daß sich die Energieverluste in den verwendeten Resonatoren additiv zusammensetzen aus Absorptionsverlusten in der Flüssigkeit und aus Störverlusten, die zustande kommen durch unvollständige Reflexion an den Quarzoberflächen, Reibung an den Wänden, divergente Schallabstrahlung, Kopplungsverluste und Dämpfung durch die Quarzbefestigung. Dann gilt

$$Q^{-1}_{\text{gemessen}} = Q^{-1}_{\text{Meßflüssigkeit}} + Q^{-1}_{\text{Störverluste}} \cdot \qquad \text{(III,14)}$$

Die Störverluste lassen sich durch die Messung von Q an einer Vergleichsflüssigkeit bekannter Schallabsorption bestimmen. Damit ist es möglich, den zweiten Summanden in Gl. (III,14) zu eliminieren und den Schallabsorptionskoeffizienten α der Meßflüssigkeit anzugeben, wenn der Zusammenhang zwischen α und der Halbwertsbreite Δf bekannt ist.

c) Zusammenhang zwischen dem Schallabsorptionskoeffizienten α und der Halbwertsbreite Δf

Die Beziehung zwischen der Halbwertsbreite Δf und dem Absorptionskoeffizienten α soll hier anhand der Theorie für akustische Rohrleitungen [19] hergeleitet werden für den Fall, daß eine ebene Schallwelle senkrecht auf eine Grenzfläche auftrifft. Dann setzt sich das Wellenfeld zusammen aus einer einfallenden Welle und einer reflektierten Welle.

Ist die positive z-Richtung so gewählt, daß z mit größer werdendem Abstand von der Schallquelle wächst, und werden der Schalldruck mit p, die Schallschnelle mit v und der Wellenwiderstand mit Z_s bezeichnet, so gilt für die einfallende Welle

$$p_e = \hat{p}_e e^{i\omega t} e^{-\gamma z} , \qquad \text{(III,15)}$$

$$v_e = \frac{\hat{p}_e}{Z_s} e^{i\omega t} e^{-\gamma z} \qquad \text{(III,16)}$$

und für die reflektierte Welle

$$p_r = \hat{p}_r e^{i\omega t} e^{+\gamma z} , \qquad \text{(III,17)}$$

$$v_r = -\frac{\hat{p}_r}{Z_s} e^{i\omega t} e^{+\gamma z} . \qquad \text{(III,18)}$$

ω ist die Kreisfrequenz und γ die komplexe Ausbreitungskonstante. Der gesamte Schalldruck in dem Wellenfeld ist gegeben durch

$$p = \left[\hat{p}_e e^{-\gamma z} + \hat{p}_r e^{+\gamma z}\right] e^{i\omega t} \qquad \text{(III,19)}$$

und entsprechend die Schallschnelle durch

$$v = \frac{1}{Z_s}\left[\hat{p}_e e^{-\gamma z} - \hat{p}_r e^{+\gamma z}\right] e^{i\omega t} . \qquad \text{(III,20)}$$

In einem beliebigen Querschnitt des Schallfeldes, dem durch passende Wahl des Koordinatensystems die Koordinate $z = 0$ zugeordnet wird, seien die Scheitelwerte von Druck und Schnelle mit $\hat{p}_o$ und $\hat{v}_o$ bezeichnet. Mit diesen Scheitelwerten von Druck und Schnelle ist es möglich, $\hat{p}_e$ und $\hat{p}_r$ aus den Gln (III,19) und (III,20) zu eliminieren. Damit erhält man für die Verteilung von Schalldruck p_l und Schnelle v_l in einer Ebene im Abstand l vor der Ebene $z = 0$

$$p_l = \left[\frac{1}{2}(\hat{p}_o + Z_s\hat{v}_o) e^{+\gamma l} + \frac{1}{2}(\hat{p}_o - Z_s\hat{v}_o) e^{-\gamma l}\right] e^{i\omega t} , \qquad \text{(III,21)}$$

$$v_1 = \left[\frac{1}{2}\left(\frac{\hat{p}_o}{Z_s} + \hat{v}_o \right) e^{+\gamma l} - \frac{1}{2}\left(\frac{\hat{p}_o}{Z_s} - \hat{v}_o \right) e^{-\gamma l} \right] e^{i\omega t} . \qquad (III,22)$$

Die Exponentialfunktionen lassen sich zu Hyperbelfunktionen zusammenfassen, und es ergeben sich folgende Leitungsgleichungen:

$$p_1 = \left[\hat{p}_o \cosh(\gamma l) + Z_s \hat{v}_o \sinh(\gamma l) \right] e^{i\omega t} = \hat{p}_1 e^{i\omega t} , \qquad (III,23)$$

$$v_1 = \left[\frac{\hat{p}_o}{Z_s} \sinh(\gamma l) + \hat{v}_o \cosh(\gamma l) \right] e^{i\omega t} = \hat{v}_1 e^{i\omega t} . \qquad (III,24)$$

In der Ebene $z = 0$ befinden sich ein ebener schallharter Reflektor ($\hat{v}_o = 0$) und in der Ebene $z = l$ eine Schallquelle. Das Medium zwischen Schallquelle und Reflektor habe den Wellenwiderstand Z_s. Dann gilt nach Gl. (III,24) zwischen der Schnelle $\hat{v}_1$ und dem Druck $\hat{p}_o$ die Beziehung

$$\hat{p}_o = \frac{Z_s \hat{v}_1}{\sinh(\gamma l)} . \qquad (III,25)$$

Spaltet man die komplexe Ausbreitungskonstante auf in den Realteil α und in den Imaginärteil β, erhält man nach Anwendung eines Additionstheorems für Hyperbelfunktionen

$$\hat{p}_o = \frac{Z_s \hat{v}_1}{\cos(\beta l) \sinh(\alpha l) + i \sin(\beta l) \cosh(\alpha l)} . \qquad (III,26)$$

Unter der Voraussetzung kleiner Dämpfung ($\alpha l \ll 1$, $\alpha \ll \beta$) ist

$$\hat{p}_o = \frac{Z_s \hat{v}_1}{\alpha l \cos(\beta l) + i \sin(\beta l)} , \qquad (III,27)$$

und der Betrag $|\hat{p}_o|$ des Schalldrucks wird für $\beta l = n\pi$, $n = 1,2,3,\ldots$ maximal, wenn also die Strecke l ein ganzzahliges

Vielfaches der halben Wellenlänge beträgt.

Um die Frequenzabhängigkeit des Schalldruckes $\hat{p}_o$ in der engen Umgebung dieser Resonanzstellen zu erhalten, wird der Phasenwinkel ßl durch den Resonanzwert $n\pi$ und eine kleine Abweichung (δßl) ausgedrückt:

$$ßl = n\pi + \delta ßl \quad , \quad \delta ßl \ll 1 \quad , \quad n = 1,2,3,\ldots \; . \qquad (III,28)$$

Dann vereinfacht sich Gl. (III,26) weiter zu

$$\hat{p}_o = \frac{Z_s \hat{v}_1}{\pm\left[\alpha l + i\,\delta ßl\right]} \; . \qquad (III,29)$$

Ersetzt man ß durch ω/c_s, wie man das unter der Voraussetzung kleiner Dämpfung tun kann, bekommt man

$$|\hat{p}_o| = \frac{Z_s |\hat{v}_1|}{l\sqrt{\alpha^2 + (\delta\omega/c_s)^2}} \; . \qquad (III,30)$$

$\delta\omega = c_s \delta ß$ ist die Abweichung der Kreisfrequenz von der Resonanzkreisfrequenz. Der Schalldruck $|\hat{p}_o|$ erreicht bei den Resonanzkreisfrequenzen ($\delta\omega = 0$) Maxima

$$|\hat{p}_o|_{max} = \frac{Z_s |\hat{v}_1|}{\alpha l} \; . \qquad (III,31)$$

Die Halbwertsbreite $(\Delta\omega)_H$ einer Resonanzkurve wie in Gl. (III, 30) ist definiert durch den Phasenbereich, innerhalb dessen der Schalldruck $|\hat{p}_o|$ auf $|\hat{p}_o|_{max}/\sqrt{2}$ absinkt. Bei den Phasenwinkeln $ßl = n\pi \pm \frac{1}{2}(\Delta\omega)_H/c_s$ gilt für den Schalldruck

$$\frac{|\hat{p}_o|_{max}}{\sqrt{2}} = \frac{Z_s |\hat{v}_1|}{1\sqrt{\alpha^2 + (\Delta\omega)_H^2/4\, c_s^2}} \quad . \qquad \text{(III,32)}$$

Aus den Gln (III,31) und (III,32) schließlich erhält man die gesuchte Beziehung zwischen der Halbwertsbreite $(\Delta\omega)_H$ und dem Absorptionskoeffizienten

$$\alpha = \frac{1}{2} \frac{(\Delta\omega)_H}{c_s} \qquad \text{(III,34)}$$

oder, wenn man statt der Kreisfrequenz ω die Frequenz f betrachtet,

$$\alpha = \pi \frac{(\Delta f)_H}{c_s} \quad . \qquad \text{(III,34)}$$

Bei der Herleitung der Gln (III,33) und (III,34) wurde nur eine eindimensionale Schwingungsausbreitung im Resonator berücksichtigt.

Eine eingehende Berechnung des dreidimensionalen Schallfeldes in der Meßzelle wurde von LABHARDT und SCHWARZ [20] angegeben.

4. Die Ultraschall-Pulsmethode mit konstantem Wandlerabstand

Im Frequenzbereich 12 MHz bis 100 MHz wurde die von EGGERS und FUNCK [18] entwickelte Pulstechnik mit konstantem Wandlerabstand benutzt. Mit konventionellen Ultraschall-Relaxationsverfahren, die für diesen Frequenzbereich entwickelt worden sind, mißt man Schalldruck oder -schnelle in Abhängigkeit von der Wegstrecke, die die Schallwelle durchlaufen hat,

und bestimmt aus dem exponentiellen Abfall der Meßgröße den Absorptionskoeffizienten α. Diese Verfahren erfordern relativ große Probemengen und gestalten den Meßvorgang umständlich und zeitraubend. In der hier benutzten Apparatur wird ein direkt vom Sendequarz zum Empfangsquarz laufender Schallzug bei fester Wegstrecke vermessen. Dieser Meßvorgang wird auf die Meßlösung und unter gleichen Bedingungen auf eine Vergleichslösung angewendet und liefert somit relative Werte für den Absorptionskoeffizienten der Meßlösung.

Die Abb. 5 zeigt ein schematisches Diagramm dieser Technik.

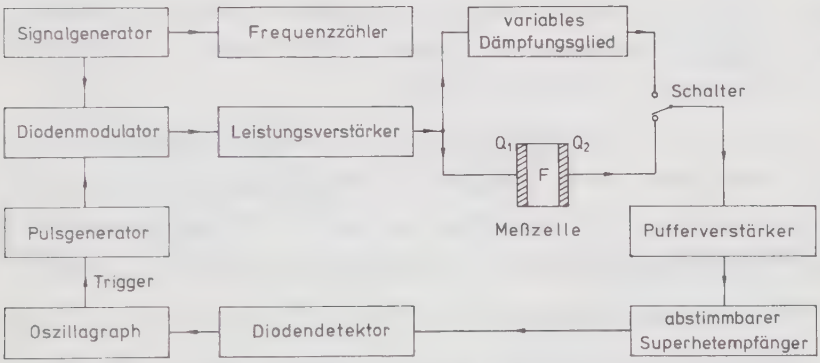

Abb. 5: Schematisches Diagramm der Ultraschall-Pulsapparatur mit konstantem Wandlerabstand

Die Ausgangsspannung des Signalgenerators wird im Modulator zu hochfrequenten Impulsen von etwa 10 µsec Dauer geformt. Diese Pulse werden verstärkt und gleichzeitig auf den Sendequarz Q_1 und auf ein abstimmbares Dämpfungsglied gegeben. Der Sendequarz erzeugt in der Meßflüssigkeit einen Schallwellenzug. Nach Durchlaufen der Meßflüssigkeit trifft er auf den Empfangsquarz Q_2, der eine dem Schalldruck proportionale elektrische Spannung ab-

gibt. Dieses Empfangssignal und das Ausgangssignal des Dämpfungsgliedes werden verstärkt, mit einer Diode detektiert, deren Kennlinie näherungsweise quadratisch ist, und verglichen. Der Vergleich mit dem Dämpfungsglied ergibt die Dämpfungsverluste in der Meßzelle.

Es kann die gleiche Zellkonstruktion wie für die Resonatortechnik (Abb. 3) verwendet werden. Der Wandlerabstand wurde jedoch auf 10 mm erhöht, um eine ausreichende zeitliche Verzögerung zwischen dem elektrischen und dem akustischen Empfangssignal zu erzielen. So wird auch das erste akustische Empfangssignal getrennt von nachfolgenden Echosignalen und von elektrischen Übersprechstörungen. Die Schallwandler werden in ihren ungeraden Oberschwingungen angeregt.

Unterscheiden sich Meßlösung und Vergleichslösung nur wenig in ihren Schallabsorptionskoeffizienten, muß die Differenz in ihren spezifischen akustischen Impedanzen berücksichtigt werden. Diese Korrektur wurde aus der Halbwertsbreite der Pulszelle (als Vierpol) bestimmt [18,21].

5. Die Hyperschallmethode

Im Frequenzbereich zwischen 300 MHz und 1,5 GHz wurde für die Bestimmung der Schallabsorptionskoeffizienten $\alpha(f)$ eine Interferometermethode benutzt, wie sie von PLASS [22,23] beschrieben worden ist. Bei diesem Verfahren wird die Druckamplitude als Funktion der Weglänge gemessen. In der Meßzelle stehen sich zwei Quarzstäbe in einem geringen variablen Abstand gegenüber. Zwischen ihnen befindet sich die Meßlösung. Für die Erzeugung derart hoher Schallfrequenzen eignen sich keine Dickenschwinger; stattdessen wird die von BÖMMEL und

DRANSFELD [24] beschriebene piezoelektrische Oberflächenanregung verwendet. Das hat außerdem den Vorteil, daß die Wandler zusätzlich zur eigentlichen Meßstrecke als Verzögerungsleitung dienen können.

Die Abb. 6 zeigt den schematischen Aufbau der Apparatur.

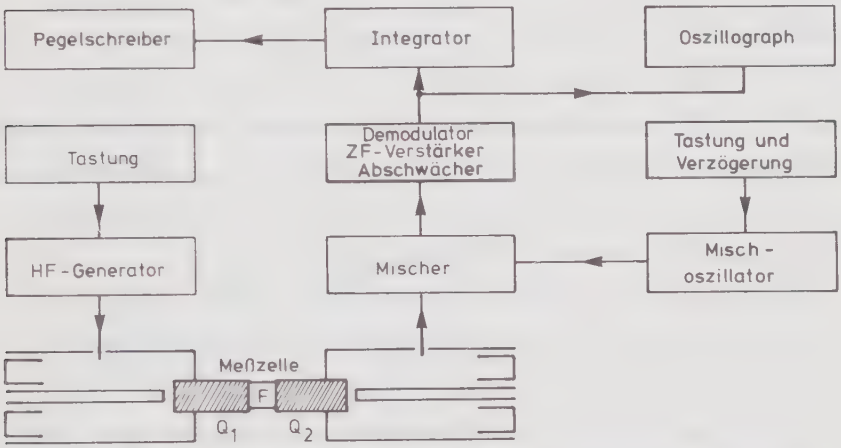

Abb. 6: Schematisches Diagramm der Hyperschallapparatur

Zwischen zwei einander gleichen 10 mm langen Quarzstäbchen, dem Sende- und Empfangsquarz, hängt ein Tropfen der Meßflüssigkeit. Die beiden präzise geschliffenen Quarzkristalle tauchen jeder in einen elektrischen Resonator. Durch einen knapp 2 µsec langen HF-Puls, der von einem getasteten Hochleistungsgenerator erzeugt wird, wird an dem im Senderesonator steckenden Ende des Sendequarzes ein Schallwellenzug angeregt. Dieser durchläuft Sendequarz, Meßflüssigkeit und Empfangsquarz. An dessen Ende wird wieder ein elektrisches Signal erzeugt, das auf einen Mischer gegeben wird. Das Übersprechsignal kann durch Tastung des Mischoszillators ausgeblendet werden, d.h., der

Mischoszillator wird erst für das verzögerte Schallsignal geöffnet. Der Schwingungspuls wird im Überlagerungsempfänger demoduliert und verstärkt, auf einen Integrator gegeben und von einem Schreiber registriert.

Indem man das Empfängersystem auf einem Schlitten mittels eines Spindelantriebs sehr langsam und gleichmäßig in Richtung der Schallausbreitung bewegt, ist es möglich, die Schalldruckamplitude am Ende des Empfangsquarzes als Funktion der Weglänge in der Flüssigkeit zu messen. Der Wandlerabstand wird dabei mit einer Mikrometerschraube bestimmt. Die Änderung der Schichtdicke beträgt im unteren Frequenzbereich bis zu einigen Hundert µm und im Hochfrequenzbereich mindestens 25 µm.

Alle Schallsignale wurden über mindestens 25 dB Abfall verfolgt. Es wurde immer der direkt durch das Interferometer laufende Schallwellenzug vermessen und weitere Echopulse ausgetastet, wie sie durch die verschiedenen Wellenwiderstände von Quarz und Meßflüssigkeit zustande kommen.

a) Die Schalldurchlässigkeit der Meßzelle

Bei sehr kleinen Wandlerabständen kann sich die Schallwelle nicht ungestört ausbreiten; wegen der unterschiedlichen Wellenwiderstände von Quarz und Meßflüssigkeit zeigt das Empfangssignal eine starke Welligkeit.

Nach Gl. (III,19) kann zwischen einer Schallquelle und einem Reflektor der Schalldruck p im Abstand z von der Schallquelle beschrieben werden durch

$$p = \hat{p}_e \left[e^{-\gamma z} + r\, e^{+\gamma z} \right] e^{i\omega t} \quad , \qquad \text{(III,35)}$$

mit dem Reflektionsfaktor $r = \hat{p}_r \hat{p}_e^{-1}$.

Die Reflexionsfläche sei die Grenzfläche zwischen Meßflüssigkeit und Empfangsquarz. Dieser stehe im Ursprung $z = 0$, und der Sendequarz befinde sich in der Ebene $z = -l$. Dann ergibt sich für das Verhältnis von Schalldruck am Empfangsquarz p_E zu Schalldruck am Sendequarz p_S

$$\frac{p_E}{p_S} = \frac{1 + r}{e^{+\gamma l} + r\, e^{-\gamma l}} \cdot \qquad \text{(III,36)}$$

Wenn man die komplexe Ausbreitungskonstante γ aufspaltet in Realteil α und Imaginärteil β, kann man Gl. (III,36) umformen zu

$$\frac{p_E}{p_S} = \frac{(1+r)\, e^{-\alpha l}}{e^{i\beta l} + r\, e^{-2\alpha l}\, e^{-i\beta l}} \cdot \qquad \text{(III,37)}$$

Mit der EULERschen Formel erhält man

$$\frac{p_E}{p_S} = \frac{(1+r)\, e^{-\alpha l}}{\cos(\beta l) + i \sin(\beta l) + r\, e^{-2\alpha l} \cos(-\beta l) + ir\, e^{-2\alpha l} \sin(-\beta l)} \cdot \qquad \text{(III,38)}$$

Eine einfache Rechnung liefert für den Betrag des Verhältnisses p_E/p_S

$$\left|\frac{p_E}{p_S}\right| = \frac{(1+r)\, e^{-\alpha l}}{\left[1 + r^2\, e^{-4\alpha l} + 2r\, e^{-2\alpha l} \cos(2\beta l)\right]^{1/2}} \cdot \qquad \text{(III,39)}$$

Die Winkelfunktion im Nenner führt zu einer starken Welligkeit, solange der Wandlerabstand klein ist. Da die Winkelfunktion mit $e^{-2\alpha l}$ multipliziert wird, klingt die Welligkeit relativ rasch ab. Für größere Wandlerabstände nähert sich der Radikant einem

konstanten Grenzwert, und Gl. (III,39) geht in die leicht auswertbare Beziehung

$$\left|\frac{p_E}{p_S}\right| = (1+r)\, e^{-\alpha l} \qquad \text{(III,40)}$$

über.

IV. KINETISCHE UNTERSUCHUNG DER KOMPLEXBILDUNG VON NICKELACETAT IN WÄSSRIGEN LÖSUNGEN

In diesem Kapitel soll über die Untersuchung der chemischen Relaxation von wäßrigen Nickelacetat-Lösungen berichtet werden.

Die Messungen wurden durchgeführt mit der Drucksprungapparatur, der Ultraschall-Resonanzapparatur und der Ultraschall-Pulsapparatur mit konstantem Wandlerabstand. Aus folgenden Gründen erschien der Elektrolyt Nickelacetat für kinetische Untersuchungen geeignet:

α) Auf Grund der Ligandenfeldstabilisierung des Ni^{2+}-Ions findet die inner-sphere / outer-sphere - Umwandlung von Nickelacetat in einem Zeitbereich statt, in dem mit der Drucksprung-Relaxationsmethode Messungen hoher Präzision ausgeführt werden können. Wie KNOCHE, FIRTH und HESS [26] am Beispiel $BeSO_4$-Lösungen gezeigt haben, ist es möglich, aus sehr präzisen Messungen der Relaxation der inner-sphere / outer-sphere - Umwandlung auch Informationen über die Bildung solvensseparierter Komplexe zu erhalten.

ß) Das Gleichgewicht zwischen inner-sphere - und outer-sphere - Komplex stellt sich im Millisekundenbereich ein und braucht daher bei den Ultraschallmessungen nicht berücksichtigt zu werden.

γ) Das pH der Nickelacetat-Lösungen läßt sich so wählen, daß im Vergleich zu Konzentrationen anderer Spezies weder Hydrolyseprodukte des Kations noch assoziierte Essigsäure in nennenswerten Konzentrationen auftreten. Das vereinfacht die Messungen und ihre Auswertung.

1. Meßergebnisse

Die chemische Relaxation wäßriger $NiAc_2$-Lösungen ($Ac^- = CH_3COO^-$) wurde mit der Drucksprungmethode für mehrere Konzentrationen zwischen $5 \cdot 10^{-3}$ M und 1 M bei Temperaturen zwischen 1 und 35°C untersucht. Alle Messungen zeigten im Zeitbereich dieser Methode einen einzelnen Relaxationseffekt. In Tabelle I

Tabelle I

Relaxationszeit τ_I, ihre Temperaturabhängigkeit und Relaxationsamplitude X als Funktion der $NiAc_2$-Einwaagekonzentration c_t
(Temperatur T = 10°C und Drucksprung δp = 130 atm)

c_t [M]	$\tau_I \cdot 10^6$ [sec]	$-\frac{\partial \ln \tau_I^{-1}}{\partial T^{-1}} \cdot 10^{-3}$ [K]	$X \cdot 10^3$
0,01	495	6,5	2,3
0,02	456	6,8	3,6
0,05	385	6,7	5,6
0,1	343	7,6	5,6
0,2	315	7,1	7,6
0,5	269	7,0	8,0
0,7	248	6,6	9,8
1,0	235	6,7	8,8

werden die hierfür erhaltenen Relaxationszeiten τ_I und Relaxationsamplituden X bei 10°C und die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit $\partial \ln \tau^{-1}/\partial T^{-1}$ zusammengefaßt (es werden die bei 10°C gemessenen Werte aufgeführt, da diese am genauesten sind). Die Relaxationsamplitude X ist als relative Änderung der elektrischen Leitfähigkeit $\varkappa$ in der Meßlösung definiert, wenn ein Drucksprungexperiment mit δp = 130 atm durch-

geführt wird. Für eine 0,2 M $NiAc_2$-Lösung war die Relaxationszeit im Bereich $4{,}8 < pH < 6{,}9$ von der Wasserstoffionenaktivität unabhängig. Die möglichen Fehler sind $\pm$ 2 % für die Relaxationszeit, $\pm$ 10 % für die Relaxationsamplitude und $\pm$ 10 % für $\partial \ln \tau^{-1}/\partial T^{-1}$.

Die Ultraschallabsorption in wäßrigen $NiAc_2$-Lösungen wurde im Frequenzbereich von 0,3 MHz bis 110 MHz für mehrere Konzentrationen bei 10°C bestimmt. Um das Verhältnis der Einwaagekonzentration von Nickel zu der von Acetat zu variieren, wurden den Lösungen geeignete Mengen $Ni(NO_3)_2$ zugegeben. Für jede Lösung kann die Frequenzabhängigkeit des Schallabsorptionskoeffizienten α beschrieben werden durch

$$\frac{\alpha}{f^2} = B' + \frac{A'}{1 + (2\pi f \tau_{II})^2} \,. \qquad \text{(IV,1)}$$

Ein Vergleich von Gl. (IV,1) mit Gl. (III,11) zeigt, daß die Schallabsorption durch einen einzelnen Relaxationseffekt beschrieben werden kann. Als Beispiel wird in Abb. 7 α/f^2 als Funktion der Frequenz f für eine 0,2 M $NiAc_2$-Lösung dargestellt. Die aus den Ultraschallmessungen erhaltenen Relaxationszeiten τ_{II} und Relaxationsamplituden A' sind in Tabelle II zusammengefaßt.

Wie auch aus der Abb. 7 zu ersehen ist, erhält man für B' einen Wert, der deutlich über dem entsprechenden Wert für Wasser liegt (gestrichelte Linie). Im Frequenzbereich über 110 MHz gibt es daher noch mindestens einen weiteren Relaxationseffekt.

Für eine 0,2 M $NiAc_2$-Lösung waren die Meßergebnisse unab-

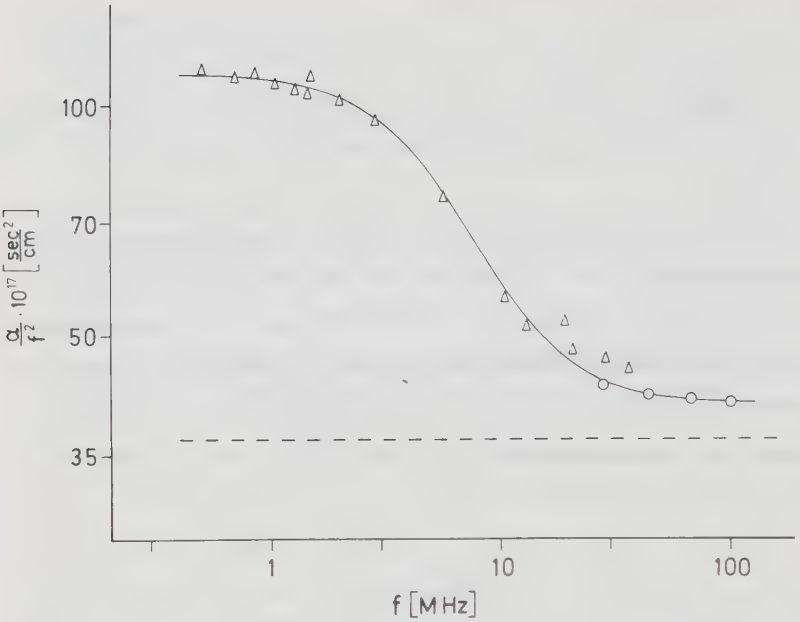

Abb. 7: α/f^2 als Funktion der Frequenz für eine 0,2 M $NiAc_2$-Lösung bei 10°C (doppelt logarithmische Darstellung)

Δ gemessen mit der Resonatormethode,

○ gemessen mit der Pulsmethode.

Die durchgezogene Kurve wurde mit Gl. (IV,1) berechnet. Die gestrichelte Gerade zeigt die Schallabsorption von Wasser bei 10°C.

hängig vom pH im Bereich 6 < pH < 7. In 0,5 M wäßrigen $Ni(NO_3)_2$- oder NaAc-Lösungen konnten im Widerspruch zu [27] keine Relaxationseffekte festgestellt werden.

Tabelle II

Relaxationszeiten τ_{II} und -amplituden A' für verschiedene Nickel- und Acetat-Einwaagekonzentrationen. τ_{II} und A' wurden aus der jeweils besten Anpassung mit Gl. (IV,1) an die Schallabsorptionskurven erhalten.

$[Ni]_t$ [M]	0,2	0,4	0,6	0,4	0,8
$[Ac]_t$ [M]	0,4	0,4	0,6	0,6	0,4
$\tau_{II} \cdot 10^8$ [sec]	2,6	2,5	2,6	2,9	2,9
$A' \cdot 10^{17} \left[\frac{sec^2}{cm}\right]$	69	91	107	146	144

2. Auswertung der Messungen

a) Drucksprungmessungen

Da für 2-1-wertige Elektrolyte der outer-outer-sphere - Komplex, wie er in der Einleitung beschrieben wurde, bisher nicht nachgewiesen werden konnte, werden die Ergebnisse der Drucksprungmessungen anhand des folgenden zweistufigen Komplexmechanismus ausgewertet:

$$Ni^{2+} + Ac^- \underset{k'_o}{\overset{k_o}{\rightleftharpoons}} NiOH_2Ac^+ \underset{k'_i}{\overset{k_i}{\rightleftharpoons}} NiAc^+ \qquad (IV,2)$$

In einem ersten schnellen Schritt bildet sich der outer-sphere - Komplex aus den solvatisierten Ionen, und in einem zweiten, langsameren Schritt entsteht der inner-sphere - Komplex. Der Relaxationseffekt, der mit der Drucksprungmethode gemessen wurde, wird der outer-sphere / inner-sphere - Umwandlung zugeordnet.

Für die Auswertung der Meßergebnisse wurden sämtliche Aktivitätskorrekturen mit der DAVIES-Formel [28]

$$-\log f = 0{,}5\, z^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0{,}3\, I \right) \qquad \text{(IV,3)}$$

berechnet, wobei f der Aktivitätskoeffizient, z die Ladungszahl des Ions und I die Ionenstärke ist. Da nach Gl. (IV,3) gleichgeladene Ionen gleiche Aktivitätskoeffizienten haben, sind die Gleichgewichte der zweistufigen Komplexbildungsreaktion durch die Stabilitätskonstanten

$$K_o = \frac{k_o}{k_o'} = \frac{c_o}{c_+ f_+ c_-} \qquad \text{und} \qquad K_i = \frac{k_i}{k_i'} = \frac{c_i}{c_o} \qquad \text{(IV,4)}$$

bestimmt. (c_+,c_-,c_o und c_i sind die Konzentrationen der Ni^{2+}-Ionen, der Ac^--Ionen des outer-sphere - und des inner-sphere - Komplexes.) Damit folgt für die Gesamtassoziationskonstante

$$K_a = \frac{c_o + c_i}{c_+ f_+ c_-} = K_o (1+K_i) . \qquad \text{(IV,5)}$$

Zunächst soll die Konzentrationsabhängigkeit der Relaxationszeit ausgewertet werden. Die kinetische Gleichung für den langsamen Schritt in Gl. (IV,2) ist:

$$\frac{dc_i}{dt} = k_i c_o - k_i' c_i . \qquad \text{(IV,6)}$$

Da die Gleichgewichtskonzentrationen c_j bei einem Drucksprungexperiment nur geringfügig um δc_j gestört werden, gilt für die Relaxationszeit dieser Reaktion nach Gl. (II,2):

$$\frac{1}{\tau_I} = -\frac{1}{\delta c_i}\frac{d\delta c_i}{dt} = k_i \frac{\delta c_o}{\delta c_i} - k_i' \,. \qquad \text{(IV,7)}$$

Der Quotient $\delta c_o/\delta c_i$ in Gl. (IV,7) kann mit Hilfe folgender Bedingungen berechnet werden: Wird die Relaxation des langsamen Reaktionsschrittes im Experiment verfolgt, so kann das Gleichgewicht des schnelle Reaktionsschrittes als eingestellt betrachtet werden

$$\delta K_o = \delta\left(\frac{c_o}{c_+ f_+ c_-}\right) = 0 \,. \qquad \text{(IV,8)}$$

Weiterhin folgt aus der Massenbilanz

$$\delta c_+ + \delta c_o + \delta c_i = 0$$

und $\qquad \text{(IV,9)}$

$$\delta c_- + \delta c_o + \delta c_i = 0 \,.$$

Damit ergibt sich für die Relaxationszeit der inner-sphere / outer-sphere - Umwandlung

$$\frac{1}{\tau_I} = k_i' + k_i \frac{K_o f_+ (\gamma_+ c_- + c_+)}{1 + K_o f_+ (\gamma_+ c_- + c_+)} \,, \qquad \text{(IV,10)}$$

wobei γ_+ durch

$$\gamma_+ = 1 + \frac{d \ln f_+}{d \ln c_+} \qquad \text{(IV,11)}$$

definiert ist.

Mit Gl. (IV,10) ergab die beste Anpassung (nach einer Methode der kleinsten Fehlerquadrate) an die gemessenen Relaxationszeiten τ_I die Konstanten

$$k_i' = (1{,}5 \pm 0{,}2) \cdot 10^3 \ \text{sec}^{-1} ,$$
$$k_i = (2{,}9 \pm 0{,}2) \cdot 10^3 \ \text{sec}^{-1}$$

und

$$K_o = (20 \pm 7) \ M^{-1} .$$

Die gute Übereinstimmung zwischen den Meßwerten τ_I und der mit diesen Konstanten berechneten Kurve zeigt Abb. 8.

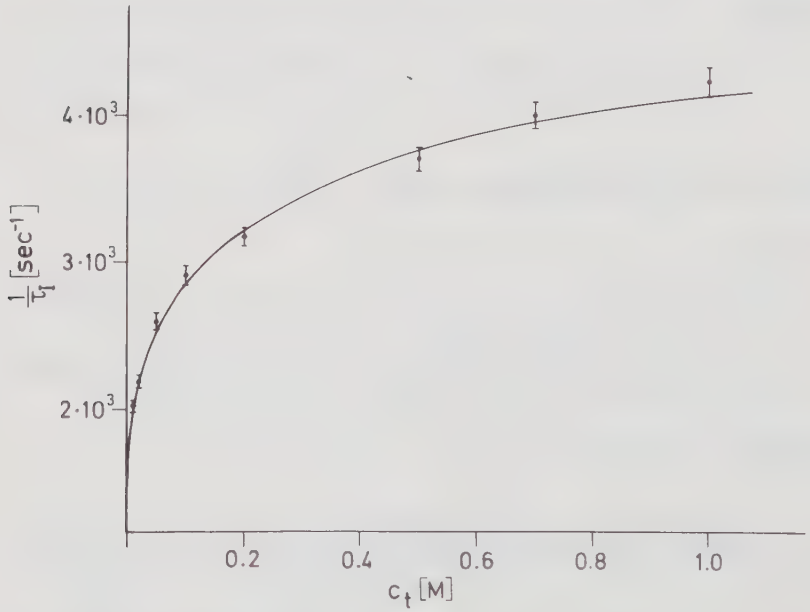

Abb. 8: $1/\tau_I$ als Funktion der $NiAc_2$-Einwaagekonzentration (Temperatur T = 10°C). Die Kurve wurde mit Gl. (IV,10) berechnet.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten τ_I können die Aktivierungsenergien E_A^{23} und E_A^{32} für die langsame Reaktion bestimmt werden. Für die niedrigste untersuchte Konzentration wird der zweite Term in Gl. (IV,10) klein im Ver-

gleich zum ersten. Damit erhält man für niedrige Konzentrationen:

$$\frac{d \ln \tau_I^{-1}}{dT^{-1}} \approx \frac{d \ln k_i'}{dT^{-1}} = -\frac{E_A^{32}}{R} . \qquad (IV,12)$$

Für die höchsten untersuchten Konzentrationen ist der Quotient in Gl. (IV,10) ungefähr gleich eins, und man erhält:

$$\frac{d \ln \tau_I^{-1}}{dT^{-1}} \approx \frac{d \ln (k_i' + k_i)}{dT^{-1}} = -\frac{E_A^{32}}{R} - \frac{K_o}{1+K_o} \frac{\Delta H^{23}}{R} , \qquad (IV,13)$$

wobei ΔH^{23} die Reaktionsenthalpie ist. Wie aus Tabelle I hervorgeht, ist $d \ln \tau_I^{-1} / dT^{-1} = -6800\ K \pm 10\,\%$ unabhängig von der Konzentration. Ein Vergleich der Gln (IV,12) und (IV,13) liefert deshalb

$$E_A^{32} \approx E_A^{23} = (13,5 \pm 1,5)\ kcal\ Mol^{-1} .$$

Schließlich kann aus den Drucksprung-Relaxationsamplituden ein Reaktionsvolumen abgeschätzt werden. Für die Meßgröße, die relative Widerstandsänderung, gilt $\delta R/R = -\delta \varkappa / \varkappa$, wobei $\varkappa$ die spezifische Leitfähigkeit der Lösung ist. Sie ist gegeben durch

$$\varkappa = \frac{1}{1000} \sum_i z_i\, c_i\, f_{\lambda_i}\, \lambda_i^o ; \qquad (IV,14)$$

dabei muß über alle Ionen der Lösung summiert werden. In Gl. (IV,14) ist z_i die Ladungszahl, f_{λ_i} der Leitfähigkeitskoeffizient und λ_i^o die Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung. Mit den Annahmen, daß λ_i^o für alle beteiligten Ionen den gleichen Wert hat und daß gleichgeladene Ionen gleiche Leit-

fähigkeitskoeffizienten besitzen, folgt für die relative Änderung der Leitfähigkeit

$$\frac{\delta\varkappa}{\varkappa} = \frac{f_{\lambda_+}\delta c_+ + c_+\delta f_{\lambda_+} + c_t\delta f_{\lambda_-}}{c_+ f_{\lambda_+} + c_t f_{\lambda_-}} \quad . \qquad \text{(IV,15)}$$

Mit der ONSAGERschen Grenzgleichung wurden die f_{λ_i} und δf_{λ_i} abgeschätzt. δc_+ kann nach Gl. (II,13) berechnet werden, da der Druckabfall δp mit 130 atm gegeben ist. Dabei wird der Γ-Faktor für diese Reaktion bestimmt durch

$$\Gamma = \frac{\delta c_i}{\delta \ln K_i} = \left[\frac{1}{c_i} - \frac{1}{c_o}\frac{\delta c_o}{\delta c_i}\right]^{-1} \qquad \text{(IV,16)}$$

und das Reaktionsvolumen für diese Reaktion durch

$$\delta V_{chem} = V\left[V_i + V_o\frac{\delta c_o}{\delta c_i} + V_+\frac{\delta c_+}{\delta c_i} + V_-\frac{\delta c_-}{\delta c_i}\right]\delta c_i \quad . \qquad \text{(IV,17)}$$

[$V_j = (\partial V/\partial c_j)_{c_i, i\neq j}$ ist das partielle Molvolumen des Reaktanten j.] Die Differenzenquotienten in den Gln (IV,16) und (IV,17) können alle mit den Gln (IV,8) und (IV,9) berechnet werden. Mit den Reaktionsvolumina der Einzelschritten des zweistufigen Komplexbildungsmechanismus $\Delta V_o := V_{oo} - V_+ - V_-$ und $\Delta V_i := V_i - V_o$ ergibt sich für die Konzentrationsänderung

$$\delta c_+ = \frac{c_i}{1 + Q(c_t)}\left[(\Delta V_i) + \frac{(\Delta V_o)}{1 + K_o f_+ (\gamma_+ c_- + c_+)}\right]\frac{\delta p}{RT} \qquad \text{(IV,18)}$$

mit

$$Q(c_t) = \frac{K_o f_+ (\gamma_+ c_- + c_+)}{1 + K_o f_+ (\gamma_+ c_- + c_+)} \quad . \qquad \text{(IV,19)}$$

Da K_o und K_i aus der Auswertung der Relaxationszeit bekannt sind, kann mit einer Kombination der Gln (IV,15) und (IV,18) die Relaxationsamplitude X ausgewertet werden. Für eine 0,01 M $NiAc_2$-Lösung liefert die Auswertung

$$(\Delta V_i) + (\Delta V_o) = (7 \pm 2)\ \frac{cm^3}{Mol}\ . \qquad (IV,20)$$

Man erhält nur die Summe der Reaktionsvolumen. Dieser Wert entspricht der Gesamtreaktion freie Ionen / inner-sphere - Komplex. Es ist nicht möglich, die Summe aufzuspalten, indem man die Relaxationsamplitude für verschiedene Konzentrationen auswertet, da die Abschätzungen für δf_{λ_i} bei höheren Konzentrationen der Lösung zweifelhaft werden.

b) Ultraschallmessungen

Der Relaxationseffekt zwischen 1 MHz und 10 MHz ist bereits von ATKINSON et al. [29] und von YASUNAGA [30] beobachtet worden. Nach dem zweistufigen Komplexbildungsmechanismus in Gl. (IV,2) wird für die Reaktion freie Ionen / inner-sphere - Komplex ein schneller Relaxationseffekt erwartet. Aus folgenden Gründen kann der gemessene Relaxationseffekt jedoch nicht der outer-sphere - Komplexbildung aus freien Ionen zugeordnet werden: 1. Die gemessene Relaxationszeit τ_{II} ist länger als man für diese Reaktion erwarter [6,29]. 2. Mit $K_o = (20 \pm 7)\ M^{-1}$ sollte die Relaxationszeit

$$\frac{1}{\tau} = k_o' \left[1 + K_o f_+ (\gamma_+ c_- + c_+) \right] \qquad (IV,21)$$

für den schnellen Reaktionsschritt stark konzentrationsabhängig sein. Wie aus Tabelle II hervorgeht, steht dies im Wider-

spruch zu Meßwerten für τ_{II}. Daher wird auf die Reaktion freie Ionen / outer-sphere - Komplex der hohe Wert für B' in Gl. (IV,1) zurückgeführt, der deutlich über dem entsprechenden Wert für Wasser liegt (s. Abb. 7). Der Relaxationseffekt für diese Reaktion liegt im Frequenzbereich über 110 MHz.

Die Differenz zwischen B' und dem entsprechenden Wert für Wasser beträgt für eine 0,2 M $NiAc_2$-Lösung bei $10^{\circ}C$

$$B' - \left(\frac{\alpha}{f^2}\right)_{H_2O} = 3{,}9 \cdot 10^{-17} \ \frac{sec^2}{cm} \ .$$

Nimmt man an, daß diese Differenz gleich der Relaxationsamplitude für die Reaktion hydratisierte Ionen / outer-sphere - Komplex ist, kann ein Wert für (ΔV_o) abgeschätzt werden. Der Γ-Faktor kann aus den Konstanten K_o und K_i sowie der Einwaagekonzentration berechnet werden. Die Relaxationszeit für diese Reaktion wird zu $\tau = (5 \pm 2) \cdot 10^{-10}$ sec geschätzt [7]. Damit ergibt sich aus B'

$$(\Delta V_o) = (5 \pm 2) \ cm^3 \ Mol^{-1} \ .$$

Da für die Relaxationszeit τ_{II} keine Konzentrationsabhängigkeit festgestellt werden konnte, wurde die Abhängigkeit der Relaxationsamplitude von der Konzentration untersucht, um daraus auf die Stöchiometrie der zugehörigen Reaktion zu schließen. Wenn das Verhältnis der Einwaagekonzentration von Nickel zu der von Acetat variiert wird, beeinflußt eine Änderung der Acetatkonzentration die Relaxationsamplitude viel mehr als eine Änderung der Nickelkonzentration (siehe Tabelle II). An der Reaktion, deren Relaxation hier beobachtet worden ist, ist demnach

mehr Acetat als Nickel beteiligt. Die Bildung von $NiAc_2$ ist dafür die einfachste und wahrscheinlichste Erklärung.

Daher wurde dem im Ultraschall beobachteten Relaxationseffekt die Reaktion

$$NiAc^+ + Ac^- \underset{k'_{II}}{\overset{k_{II}}{\rightleftharpoons}} NiAc_2 \qquad (IV,22)$$

mit der Gleichgewichtskonstante

$$K_{II} = \frac{k_{II}}{k'_{II}} = \frac{c_b}{c_i c_- f_\pm^2} \qquad (IV,23)$$

zugeordnet. Der Reaktionsmechanismus (IV,2) wird damit erweitert zu:

$$Ni^{2+} + 2\,Ac^- \rightleftharpoons NiOH_2Ac^+ + Ac^- \rightleftharpoons NiAc^+ + Ac^- \rightleftharpoons NiAc_2 \,. \qquad (IV,24)$$

Mit der Annahme, daß das Reaktionsvolumen $(\Delta V_{II}) = (4 \pm 2)$ $cm^3\ Mol^{-1}$ und damit etwas kleiner als das Reaktionsvolumen der inner-sphere - Komplexbildung ist, kann K_{II} aus der Relaxationsamplitude

$$A' = \frac{2\pi^2 c_s \rho_o (\Delta V_{II})^2 \Gamma_{II} \tau_{II}}{RT} \qquad (IV,25)$$

berechnet werden. Der Γ-Faktor für diese Reaktion ist

$$\Gamma_{II} = \frac{\delta c_b}{\delta \ln K_{II}} = \left[\frac{1}{c_b} - \frac{1}{c_-} \frac{\delta c_-}{\delta c_b} - \frac{1}{c_i} \frac{\delta c_i}{\delta c_b} \right]^{-1} . \qquad (IV,26)$$

Die Quotienten $\delta c_-/\delta c_b$ und $\delta c_i/\delta c_b$ lassen sich aus den folgenden Gleichungen berechnen:

1. Das Gleichgewicht zwischen den freien Ionen und dem outer-sphere - Komplex kann nach der vorhergehenden Diskussion als dauernd eingestellt betrachtet werden, d.h.,

$$\delta K_o = \delta\left[\frac{c_o}{c_+ f_+ c_-}\right] = 0 \,. \qquad \text{(IV,27)}$$

2. Die Massenbilanzen liefern für den erweiterten Mechanismus statt Gl. (IV,9)

$$\delta c_+ + \delta c_o + \delta c_i + \delta c_b = 0$$

und (IV,28)

$$\delta c_- + \delta c_o + \delta c_i + 2\,\delta c_b = 0 \,.$$

3. Da die inner-sphere / outer-sphere - Umwandlung sehr viel langsamer ist als die Bildung von $NiAc_2$, gibt es zwischen den beiden schnellen Reaktionen nur über das Ac^--Ion eine Kopplung, und für δc_b folgt

$$\delta c_b = -\delta c_i \,. \qquad \text{(IV,29)}$$

Damit ergibt sich der Γ-Faktor zu

$$\Gamma_{II} = \left[\frac{1}{c_b} + \frac{1}{c_i} + \frac{1}{c_-}\,\frac{c_-(\gamma_+ c_o + c_+)}{c_o(\gamma_+ c_- + c_+) + c_- c_+}\right]^{-1} , \qquad \text{(IV,30)}$$

und durch die Auswertung der gemessenen Ultraschallamplitude wird die Stabilitätskonstante $K_{II} = (1 \pm 0{,}5)\ M^{-1}$ bestimmt.

Unter den Bedingungen 1 bis 3 ergibt die Rechnung für die Relaxationszeit der $NiAc_2$-Bildung

$$\frac{1}{\tau_{II}} = k'_{II}\,(1 + K_{II} C) \qquad \text{(IV,31)}$$

mit

$$C = f_{\pm}^2\left[\gamma_i c_- + \gamma_- c_i \frac{c_-(\gamma_+ c_o + c_+)}{c_-(\gamma_+ c_o + c_+) + c_+ c_o}\right] . \qquad (IV,32)$$

Für den im Ultraschall untersuchten Konzentrationsbereich erhält man $C = (0,15 \pm 0,05)$ M. Dieser Wert ist in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß die Relaxationszeit τ_{II} innerhalb der Fehlerbreite konzentrationsunabhängig ist. Mit $\tau_{II} = 2,7 \cdot 10^{-8}$ sec erhält man nach Gl. (IV,31) für die Geschwindigkeitskonstanten $k'_{II} = (3,2 \pm 0,4) \cdot 10^7 \text{ sec}^{-1}$ und $k_{II} = (3,2 \pm 1,6) \cdot 10^7 \text{ sec}^{-1} \text{M}^{-1}$.

Eine Abschätzung liefert, daß die Erweiterung des Reaktionsmechanismus von (IV,2) auf (IV,24) für den Quotienten in Gl. (IV,10) nur eine Änderung von weniger als 2% ergibt. Daher konnte für die Auswertung der Drucksprungmessungen vom Reaktionsmechanismus (IV,2) ausgegangen werden.

3. Diskussion

a) Ergebnisse aus den Drucksprungmessungen

Die Bildung von Ni^{2+}-Komplexen ist mit vielen verschiedenen Liganden untersucht worden. Ergebnisse kinetischer Untersuchungen sind in [31,32] zusammengefaßt und eingehend diskutiert. Der Auswertung der Messungen lag zwar immer das Reaktionsschema (IV,2) zugrunde; jedoch wurde von den übrigen Autoren die Annahme gemacht, daß in den untersuchten Konzentrationsbereichen $K_o f_{\pm}(\gamma_+ c_- + c_+) \ll 1$ gilt. Daher wurde nur die linearisierte Form der Gl. (IV,10) benutzt

$$\frac{1}{\tau} = k'_i + k_i K_o f_+ (\gamma_+ c_- + c_+) . \qquad (IV,33)$$

(Außerdem wurde zumeist bei konstanten Ionenstärken gemessen,

so daß Aktivitätskorrekturen vernachlässigt werden konnten.) Deshalb hat man nur das Produkt $k_i K_o$ aus den Messungen erhalten können. Mit Ausnahme der Untersuchungen von $NiSO_4$- und $NiCH_3PO_4$-Lösungen, wo die K_o aus Ultraschallmessungen bestimmt wurden, wurde K_o mit Hilfe der FUOSS-Formel [3] errechnet.

Die Meßergebnisse dieser Arbeit können unabhängig von der Wahl der Konstanten k_i, k_i' und K_o nicht mit Gl. (IV,33) erklärt werden. Die beste Anpassung mit dieser Gleichung liefert Abweichungen der errechneten Werte von den Meßwerten, die mit $\pm$ 15 % weit außerhalb der Fehlerbreite von $\pm$ 2 % liegen. Derart große Abweichungen können auch nicht mit Fehlern in den Aktivitätskorrekturen erklärt werden. Deshalb wurde zur Auswertung der Meßergebnisse Gl. (IV,10) benutzt. Dadurch konnten die Konstanten k_i, k_i' und K_o getrennt erhalten werden. Damit konnten erstmalig diese Konstanten für Ni^{2+}-Komplexe allein aus Relaxationsmessungen bestimmt werden.

Die aus den Drucksprungmessungen erhaltenen kinetischen und thermodynamischen Konstanten seien hier noch einmal zusammengefaßt und mit Ergebnissen für andere Liganden verglichen:

$$K_o = (20 \pm 7)\ M^{-1}$$

$$K_i = 1{,}9 \pm 0{,}2$$

$$k_i = (2{,}9 \pm 0{,}2) \cdot 10^3\ sec^{-1}$$

$$k_i' = (1{,}5 \pm 0{,}2) \cdot 10^3\ sec^{-1}$$

$$E_A^{32} = (13{,}5 \pm 1{,}5)\ kcal\ Mol^{-1}$$

$$E_A^{23} = (13{,}5 \pm 1{,}3)\ kcal\ Mol^{-1}$$

$$(\Delta V_o) + (\Delta V_i) = (7 \pm 2)\ cm^3\ Mol^{-1}\ .$$

Mit den Werten für k_i und E_A^{23} erhält man für 25°C

$$k_i(25^oC) = (1,5 \pm 0,3) \cdot 10^4 \text{ sec}^{-1} .$$

Für die Bildung anderer Ni^{2+}-Komplexe werden Geschwindigkeitskonstanten zwischen $0,5 \cdot 10^4$ sec^{-1} und $4 \cdot 10^4$ sec^{-1} sowie Aktivierungsenergien von etwa 13 kcal Mol^{-1} angegeben [31,32]. Auch hier zeigt sich, daß die Substitution eines Wassermoleküls in der innersten Hydrathülle des Kations nahezu unabhängig ist vom eintretenden Liganden.

Die Gleichgewichtskonstante K_o kann mit Hilfe der FUOSS-Formel zu $K_o = (6 \pm 1)$ M^{-1} abgeschätzt werden, wenn man einen Minimalabstand beider Ionen von $r = (5 \pm 1)$ Å annimmt. Der experimentell bestimmte Wert ist mindestens doppelt so groß. Wenn man bedenkt, welch grobe Näherungen [4] bei der Ableitung der FUOSS-Formel gemacht wurden und daß das elektrische Feld des Ac^--Ions nicht, wie von der Theorie vorausgesetzt, kugelsymmetrisch ist, sind Abweichungen in dieser Größenordnung verständlich.

HOFFMANN und YEAGER (zitiert in [33]) haben aus ihren Messungen für wäßrige $NiAc_2$-Lösungen das Produkt $k_iK_o = 1,5 \cdot 10^5$ M^{-1} sec^{-1} erhalten. In dieser Arbeit wurde dieses Produkt zu $k_iK_o = (3,0 \pm 1,0) \cdot 10^5 M^{-1} sec^{-1}$ (bei 25°C) bestimmt. Der Unterschied mag darin begründet sein, daß HOFFMANN und YEAGER ihre Messungen auch bei höheren Konzentrationsn nach Gl. (IV,33) ausgewertet haben.

Die Gesamtassoziationskonstante K_a für $NiAc_2$-Lösungen bei 25°C und Ionenstärke $\rightarrow$ 0 ist von vielen Autoren bestimmt worden (zitiert in [34]). Werte zwischen $K_a = 13$ M^{-1} und $K_a = 63$ M^{-1} werden angegeben. In dieser Arbeit wurde für $K_a = K_o(1+K_i)$ $= (60 \pm 20)$ M^{-1} erhalten, so daß die höheren Literaturwerte

wahrscheinlich sind.

Reaktionsvolumen für die Komplexbildung von Nickel wurden bisher nur für $NiSO_4$ mit $(\Delta V_o) + (\Delta V_i) = (17 \pm 3)$ cm^3 Mol^{-1} angegeben [6]. Dieser Wert ist etwa zweimal so groß wie der aus den Drucksprungmessungen bestimmte Wert für Nickelacetat. Da bei der Komplexbildung des $NiSO_4$ mehr Ladungen neutralisiert werden als bei der des $NiAc^+$ und da damit eine größere Änderung der Elektrostriktion bewirkt wird, ist dieses Resultat vernünftig.

b) Ergebnisse aus den Ultraschallmessungen

Da der Wert B' mit der Ultraschall-Pulsmethode sehr genau bestimmt werden kann, ist es möglich, mit einer geschätzten Relaxationszeit für die outer-sphere - Komplexbildung aus freien Ionen das Reaktionsvolumen $(\Delta V_o) = (5 \pm 2)$ cm^3 Mol^{-1} zu bestimmen. Mit $(\Delta V_o) + (\Delta V_i) = (7 \pm 2)$ cm^3 Mol^{-1} folgt daraus für das Verhältnis $(\Delta V_i) : (\Delta V_o) \approx 1:2$. EIGEN und TAMM [6] geben für die Komplexbildung von $MgSO_4$ in wäßrigen Lösungen ein Verhältnis $(\Delta V_i) : (\Delta V_o) = 1:3$ an.

Für den im Ultraschall bei 6 MHz beobachteten Relaxationseffekt können sowohl die Relaxationsamplitude als auch die Konzentrationsabhängigkeit der Relaxationszeit mit der Bildung eines Komplexes aus einem Ni^{2+}- und zwei Ac^--Ionen erklärt werden. Die Bildungsgeschwindigkeit dieses Komplexes ist hoch im Vergleich zur Bildungsgeschwindigkeit des inner-sphere - Komplexes. Wenn das zweite Ac^--Ion ebenfalls in der innersten Hydrathülle des Kations gebunden ist, bedeutet dies, daß die innerste Hydrathülle durch den Eintritt des ersten Liganden stark labilisiert worden ist. Wenn das zweite Ac^--Ion in der zweiten Hydrathülle des Kations gebunden ist, kann die Bildungsgeschwindig-

keit mit einer Stabilisierung durch Wasserstoffbrückenbindungen erklärt werden. Zwischen diesen Möglichkeiten kann auf Grund der vorliegenden Messungen nicht unterschieden werden.

Die Existenz eines $NiAc_2$-Komplexes ist auch schon auf Grund von thermodynamischen Meßergebnissen gefordert worden [34]. Aus Ultraschalluntersuchungen wäßriger Calciumacetat-Lösungen wurde ebenfalls die Existenz eines entsprechenden $CaAc_2$-Komplexes gefolgert [29].

Eine Untersuchung der Bildung solvensseparierter Komplexe wurde anhand von wäßrigen $NiAc_2$-Lösungen nicht durchgeführt, obwohl der B'-Wert aus Gl. (IV,1), dem dieser Relaxationseffekt zugeordnet wurde, deutlich über dem entsprechenden Wert für Wasser liegt (siehe Abb. 7). Dennoch macht die Erhöhung der Schallabsorption weniger als 10 % der gesamten Meßgröße aus ($\alpha_{chem}/\alpha_{gesamt} < 10\,\%$). Daher erscheint eine derartige Untersuchung an diesem Elektrolyten nicht als sinnvoll.

Über die Ultraschalluntersuchung von Relaxationseffekten, die auf die Bildung von solvensseparierten Komplexen zurückgeführt werden, wird in den nächsten Kapiteln berichtet.

V. KINETISCHE UNTERSUCHUNG MEHRERER HEXACYANOFERRATE IN WÄSSRIGEN LÖSUNGEN

In Kapitel III wurde eine Beziehung für den Schallabsorptionskoeffizienten α in Systemen mit chemischen Relaxationsvorgängen abgeleitet

$$\alpha = \omega^2 \left(B + \sum_i \frac{A_i \tau_i}{1 + (\omega \tau_i)^2} \right) \qquad (V,1)$$

mit

$$A_i = \frac{c_s \rho_o (\Delta V_i)^2 \Gamma_i}{2RT} \, . \qquad (V,2)$$

Damit der i-te Relaxationseffekt eine im Ultraschall gut meßbare Amplitude hat, muß der Quotient

$$\frac{A_i \tau_i}{B + \sum_i \frac{A_i \tau_i}{1 + (\omega \tau_i)^2}} \qquad (V,3)$$

möglichst groß sein. Für die Untersuchung solvensseparierter Metallkomplexe mit kinetischen Meßmethoden entsteht daraus eine Schwierigkeit: Die Relaxationszeiten derartiger Reaktionen sind außerordentlich kurz ($\tau \approx 10^{-9}$ sec), und damit wird der Quotient in Gl. (V,3) bzw. die Relaxationsamplitude sehr klein. Eine zweite meßtechnische Schwierigkeit ergibt sich aus der Tatsache, daß Relaxationszeiten von 10^{-9} sec an der äußersten Grenze des Meßbereichs von Relaxationsmethoden liegen.

Will man dennoch die Kinetik solvensseparierter Komplexe untersuchen, so ist das nur dann sinnvoll und erfolgverspre-

chend, wenn das Meßsystem folgende Bedingungen erfüllt: i) Die Bildungsgeschwindigkeiten dieser Komplexe sollten möglichst niedrig sein, d.h., die Hydrathüllen der Ionen sollten kinetisch so stabil wie möglich sein. ii) Ein großes A_i muß für eine hinreichende Relaxationsamplitude sorgen. Da A_i dem Quadrat des Reaktionsvolumens proportional ist, sollten diese möglichst große Werte annehmen. Beide Bedingungen werden am besten von Elektrolyten mit kleinen, hochgeladenen Ionen erfüllt. Diese bilden - sieht man von Übergangsmetallionen mit großen Ligandenfeldstabilisierungsenergien ab - im allgemeinen die stabilsten Hydrathüllen aus. Treten sie zu niedrig geladenen Komplexen zusammen, so gibt es auf Grund der Elektrostriktion große Reaktionsvolumina.

Diese Überlegungen führten dazu, für die Untersuchung solvensseparierter Komplexe wäßrige $AlFe(CN)_6$-Lösungen zu verwenden. Dieser Elektrolyt schien auch aus weiteren Gründen gut geeignet zu sein: i) Im Gegensatz zu anderen 3-3-wertigen Elektrolyten ist $AlFe(CN)_6$ in Wasser gut löslich, und die Lösungen sind über einige Stunden stabil. ii) Der pH-Wert in den Lösungen kann so gewählt werden, daß die Säure auch in der dritten Stufe dissoziiert ist und dennoch die Konzentrationen von Hydrolyseprodukten des Kations sehr klein sind. iii) Das Anion ist kugelsymmetrisch.

1. Meßergebnisse und ihre Diskussion

Eine 0,1 M wäßrige $AlFe(CN)_6$-Lösung zeigt im Frequenzbereich über 0,3 MHz gegenüber Wasser keine Erhöhung der Schallabsorption. Daraufhin wurden auch $Be_3[Fe(CN)_6]_2$-, $Mg_3[Fe(CN)_6]_2$- und $Ca_3[Fe(CN)_6]_2$-Lösungen im Ultraschall untersucht. (Hexa-

cyanoferratlösungen mit den Kationen Mn^{2+}, In^{3+} und Sc^{3+} waren nicht löslich oder nicht stabil.) In $Be_3[Fe(CN)_6]_2$ - und in $Ca_3[Fe(CN)_6]_2$ - Lösungen wurde im Vergleich zu Wasser ebenfalls keine Erhöhung der Schallabsorption im Frequenzbereich über 0,3 MHz festgestellt. Lediglich in $Mg_3[Fe(CN)_6]_2$ - Lösungen wurde im Vergleich zu Wasser unterhalb von 1 MHz ein schwacher Anstieg der Schallabsorption gemessen. Die Relaxationszeit für diesen Effekt liegt außerhalb des zur Verfügung stehenden Meßbereichs und kann daher nur grob abgeschätzt werden zu $3 \cdot 10^{-6}$ sec $< \tau < 8 \cdot 10^{-7}$ sec.

Kinetische Untersuchungen mit der Drucksprung-Relaxationsmethode wurden an $AlFe(CN)_6$ - und $Be_3[Fe(CN)_6]_2$ - Lösungen durchgeführt [35,36]. Beide Lösungen zeigten im Zeitbereich dieser Methode einen Relaxationseffekt, der der inner-sphere / outer-sphere - Umwandlung zugeordnet wurde. Auch mit $Fe(CN)_6^{3-}$ als Liganden wurde festgestellt, daß die Substitution eines Wassermoleküls in der innersten Hydrathülle des Kations durch den Liganden von diesem weitgehend unabhängig ist. Die Kinetik dieser Lösungen in diesem Zeitbereich verhielt sich also ganz "normal".

Um so mehr müssen die Ergebnisse dieser Arbeit überraschen. Das Verschwinden der Relaxationsamplitude für eine Reaktion freie Ionen / solvensseparierte Komplexe könnte man im Fall der $AlFe(CN)_6$ - Lösung zurückführen auf ein Verschwinden des Γ-Faktors in Gl. (V,2): Für 3-3-wertige Elektrolyte kann man eine Gesamtassoziationskonstante von $10^4\ M^{-1} < K_a < 10^5\ M^{-1}$ erwarten [37]. Mit einem K_a in dieser Größenordnung wird die Konzentration der freien Ionen sehr klein und damit auch der Γ-Faktor; denn es gilt immer $\Gamma < c_i$, wobei c_i die Konzentration jedes Re-

aktanten sein kann.

Zumindest für die $Be_3[Fe(CN)_6]_2$-, $Mg_3[Fe(CN)_6]_2$- und $Ca_3[Fe(CN)_6]_2$-Lösungen sind die Meßergebnisse jedoch nicht zu erklären, da thermodynamische Untersuchungen [37] für die Gesamtassoziationskonstanten dieser Elektrolyte $K_a \approx 10^{2,8}\ M^{-1}$ bei 25°C und Ionenstärke $\rightarrow 0$ ergeben haben. Mit zweiwertigen Anionen zeigen alle verwendeten Kationen einen deutlichen Relaxationseffekt im Ultraschall [5,7]. Die Meßergebnisse scheinen demnach in den Eigenschaften des $Fe(CN)_6^{3-}$-Ions begründet zu sein.

Für die inner-sphere / outer-sphere - Reaktion des Mg^{2+}-Ions mit verschiedenen Liganden werden Relaxationszeiten von $\tau \approx 10^{-6}$ sec angegeben [6,9]. In diesem Zeitbereich sollte nach dem Ergebnis dieser Arbeit auch für $Mg_3[Fe(CN)_6]_2$ - Lösungen ein Relaxationseffekt zu messen sein.

VI. KINETIK DER BILDUNG SOLVENSSEPARIERTER $AlSO_4^+$-KOMPLEXE

Wäßrige $Al_2(SO_4)_3$-Lösungen zeigen im Vergleich zu Wasser eine deutlich erhöhte Ultraschallabsorption [5,8]. In diesem Teil der Arbeit wurde die Frequenzabhängigkeit des Schallabsorptionskoeffizienten in wäßrigen $Al_2(SO_4)_3$-Lösungen bis in den Hyperschallbereich gemessen. Die Fragestellung für diese Untersuchung war:

α) Erfolgt die Ionenassoziation von $Al_2(SO_4)_3$ nach einem zwei- oder dreistufigen Mechanismus?

ß) Können aus Relaxationszeiten und -amplituden der Ultraschallmessungen Stabilitätskonstanten, Reaktionsvolumen usw. für solvensseparierte Komplexe bestimmt werden?

1. Meßergebnisse und ihre Auswertung

Der Schallabsorptionskoeffizient wurde in wäßrigen $Al_2(SO_4)_3$-Lösungen bei vier verschiedenen Konzentrationen und 25°C im Frequenzbereich zwischen 1 MHz und 1 GHz gemessen. Für alle Lösungen wurde die Wasserstoffionenaktivität durch Zugabe von geringen Mengen $HClO_4$ auf pH = (2,0 ± 0,1) konstant gehalten. Die Meßergebnisse für die verschiedenen Lösungen sind in Abb. 9 zusammengefaßt. In dieser Abbildung ist $(\alpha\lambda)_{chem}$ (λ ist die Schallwellenlänge) als Funktion der Frequenz aufgetragen, um verschiedene Relaxationseffekte leichter vergleichen zu können. Die Beziehung für $(\alpha\lambda)_{chem}$ wird durch eine Umformung der Gl. (III,11) erhalten:

$$(\alpha\lambda)_{gesamt} = B''f + (\alpha\lambda)_{chem} = B''f + \sum_i \frac{\mu_i f/f_i}{1 + (f/f_i)^2} \qquad (VI,1)$$

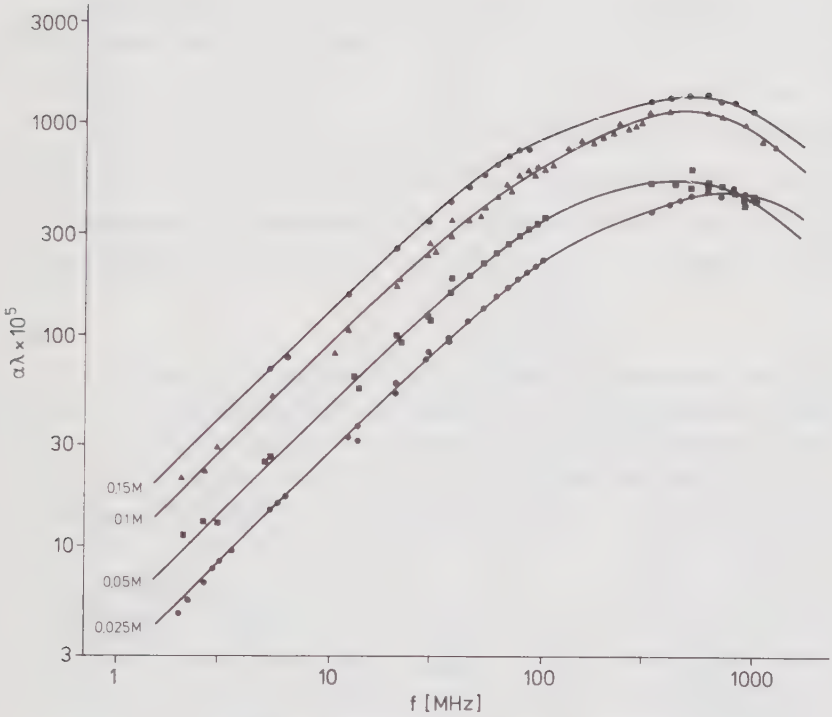

Abb. 9: $(\alpha\lambda)_{chem}$ für wäßrige $Al_2(SO_4)_3$ - Lösungen bei verschiedenen Konzentrationen und 25°C in Abhängigkeit von der Frequenz. Für alle Lösungen wurde die Wasserstoffionenaktivität konstant gehalten auf pH = (2,0 ± 0,1).

mit

$$\mu_i = \frac{\pi c_s^2 \rho_o (\Delta V_i)^2 \tau_i}{RT} \quad \text{und} \quad f_i = \frac{1}{2\pi\tau_i} . \qquad (VI,2)$$

Wie aus den Gln (VI,1) und (VI,2) leicht zu ersehen ist, haben bei dieser Darstellungsweise chemische Reaktionen mit gleichen τ-Faktoren und Reaktionsvolumen auch gleiche Relaxationsampli-

tuden. Die Meßergebnisse wurden für die verschiedenen Lösungen jeweils mit einer Gleichung, die einen zweistufigen Relaxationseffekt beschreibt, nach einer Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepaßt. Die Ergebnisse der besten Anpassungen werden in Tabelle III zusammengefaßt. Für eine 0,1 M $Al_2(SO_4)_3$ - Lösung änderte sich die Schallabsorption im Frequenzbereich zwischen 1 MHz und 36 MHz nicht, als das pH von 2,0 auf 2,7 erhöht wurde.

Tabelle III

Relaxationsfrequenzen f_I und f_{II} und -amplituden μ_I und μ_{II} für wäßrige $Al_2(SO_4)_3$ - Lösungen bei verschiedenen Konzentrationen und 25°C. Die Wasserstoffionenaktivität wurde konstant auf pH = (2,0 ± 0,1) gehalten.

c_t [M]	f_I [MHz]	f_{II} [MHz]	$\mu_I \cdot 10^5$	$\mu_{II} \cdot 10^5$	$B'' \cdot 10^{12}$ [sec]
0,15	590	99	2470	890	5,3
0,1	505	90	2220	420	1,4
0,05	540	135	907	370	0,7
0,025	900	159	960	280	-4,5

Die Meßwerte für eine 0,1 M $Al_2(SO_4)_3$ - Lösung wurden auch mit einer Gleichung angepaßt, die einen einstufigen Relaxationseffekt beschreibt. In Abb. 10 sind die mit dieser Anpassung erhaltenen Abweichungen zwischen Meßwerten und errechneten Werten dargestellt. Außerdem wurden mit Hilfe der Konstanten f_I, f_{II}, μ_I, μ_{II} und B" für eine 0,1 M $Al_2(SO_4)_3$ - Lösung nach Gl. (VI,1) Werte erzeugt, die ebenfalls mit einer Gleichung für einen einstufigen Relaxationseffekt angepaßt wurden. Die mit dieser Anpassung erhaltene "theoretische" Abweichung, die entsteht, wenn

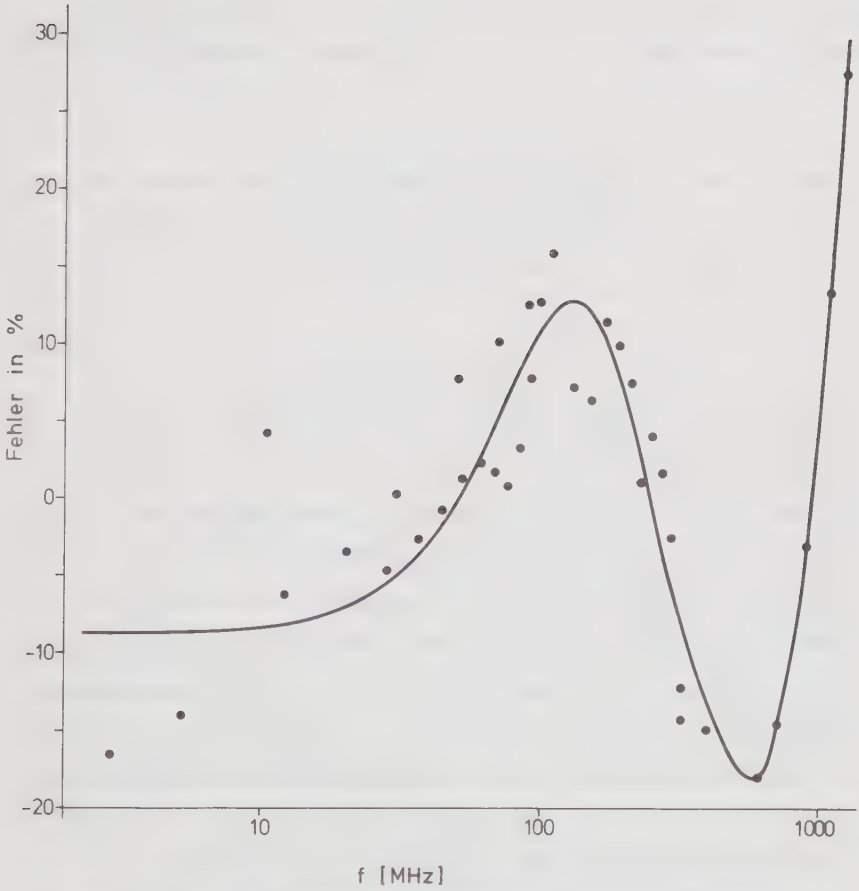

Abb. 10: Fehler in % in Abhängigkeit von der Frequenz, erhalten aus einer Anpassung von experimentellen (●) und theoretischen Werten (durchgezogene Linie) an eine Einstufenfunktion

eine Zweistufenfunktion mit einer Einstufenfunktion angepaßt wird, ist in Abb. 10 als durchgezogene Kurve dargestellt. Die Abweichungen, die man durch eine Einstufenanpassung für die Meßwerte errechnet, sind weit außerhalb der Fehlerbreiten der

Apparaturen. Auch folgen sie der Systematik der durchgezogenen Kurven. Daraus ergibt sich, daß im Meßbereich der benutzten Ultraschallapparaturen für wäßrige $Al_2(SO_4)_3$ - Lösungen (mindestens) zwei Relaxationseffekte gemessen wurden.

Wie aus den in Tabelle III zusammengestellten Ergebnissen hervorgeht, kann die Konzentrationsabhängigkeit der Relaxationszeiten und -amplituden nicht ausgewertet werden.

2. Diskussion der Ergebnisse

Die inner-sphere / outer-sphere - Reaktion von wäßrigen $Al_2(SO_4)_3$ - Lösungen wurde bereits mit der Drucksprung-Relaxationsmethode untersucht [38]. Diese Reaktion läuft so langsam ab, daß man von ihr im Ultraschall keinen Meßeffekt beobachtet.

Daher werden die gemessenen Relaxationseffekte der Bildung solvensseparierter Komplexe zugeordnet. Nach Berechnungen von STUEHR und YEAGER [39] können diese Meßeffekte nicht auf eine Ionenwolkenrelaxation zurückgeführt werden. Die Auswertung der Messungen ergab, daß im Ultraschall mindestens zwei Relaxationseffekte festgestellt wurden. Diese wurden auch schon von FRITSCH et al. [8] beobachtet. Für eine 0,2 M $Al_2(SO_4)_3$ - Lösung bei 25°C geben sie Relaxationsfrequenzen von f_I = 455 MHz und f_{II} = 88 MHz an. Damit scheint nur ein dreistufiger Assoziationsmechanismus wie in Gl. (I,1) die $AlSO_4^+$-Komplexbildung korrekt zu beschreiben.

Für den Begegnungsschritt, der zur Bildung des outer-outer-sphere - Komplexes aus hydratisierten Ionen führt, wurde in 0,1 M $Al_2(SO_4)_3$ - Lösung bei 25°C die Relaxationsfrequenz f_I = 505 MHz gemessen. Bildet sich dieser Komplex mit diffusionskontrollierter Geschwindigkeit, ist es möglich, die Relaxationsfrequenz f_I

auch zu berechnen: Nach DEBYE [40] und EIGEN [41] gilt für die diffusionsbestimmte Rekombination geladener Teilchen (Ionenstärke → 0)

$$k = \frac{4\pi N_L z_A z_B e_o^2}{1000\,\varepsilon\,kT} \cdot \frac{D_A + D_B}{\exp\left(\frac{z_A z_B e_o^2}{\varepsilon\, a\, kT}\right) - 1} \qquad (VI,3)$$

und für die diffusionsbestimmte Dissoziation

$$k' = \frac{4\pi z_A z_B e_o^2}{\varepsilon\, kT\,(\Delta V)} \cdot \frac{D_A + D_B}{1 - \exp\left(-\frac{z_A z_B e_o^2}{\varepsilon\, a\, kT}\right)}\,, \qquad (VI,4)$$

wobei N_L die LOSCHMIDTsche Zahl, a der Abstand der Reaktionspartner im Komplex, D_A und D_B deren Diffusionskoeffizienten, z_A und z_B ihre Zahl der Ladungen, e_o die Elementarladung, ε die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und k die BOLTZMANN-Konstante ist. Für die folgende Rechnung wurde der Diffusionskoeffizient des Elektrolyten aus Ionenbeweglichkeiten l_o gemäß der NERNSTschen Gleichung [42]

$$D_o = \frac{z_A + |z_B|}{|z_A z_B|} \cdot \frac{l_{o_A} l_{o_B}}{l_{o_A} + l_{o_B}} \cdot \frac{RT}{F^2} \qquad \text{(Ionenstärke} \rightarrow 0) \qquad (VI,5)$$

berechnet. (R ist die Gaskonstante und F die Faradaykonstante.) Mit den Ionenbeweglichkeiten $l_o^{Al} = 183\ cm^2\ Ohm^{-1}$ und $l_o^{SO_4} = 160\ cm^2\ Ohm^{-1}$ bei 25°C [42,43] erhält man für die Rekombinationskonstante $k = 6{,}2 \cdot 10^{10}\,[M^{-1}\ sec^{-1}]$ und für die Geschwindigkeitskonstante für die Dissoziation $k' = 1{,}2 \cdot 10^{8}\,[sec^{-1}]$, wobei zur Errechnung des letzten Wertes ein Ionenabstand im Kom-

plex von a = 6,5 Å angenommen wurde. Nimmt man für die Gesamtassoziationskonstante $K_a = 2000\ M^{-1}$ an [37], so errechnet sich für eine 0,1 M $Al_2(SO_4)_3$ - Lösung bei 25°C mit der Beziehung

$$f_I = \frac{1}{2\pi\tau_I} = \frac{1}{2\pi}\left[k'_{oo} + k_{oo}\frac{f_+f_-}{f_{oo}}\left(c_-\frac{\gamma_+}{\gamma_{oo}} + c_+\frac{\gamma_-}{\gamma_{oo}}\right)\right] \qquad (VI,6)$$

die Relaxationsfrequenz $f_I \approx 52$ MHz (f_+, f_- und f_{oo} sind Aktivitätskorrekturen). Die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit ist damit fast zehnmal so groß wie die für eine diffusionskontrollierte errechnete. Dieser Unterschied läßt sich jedoch mit Fehlern in den Aktivitätskorrekturen erklären, die nach der DAVIES-Formel [28] bestimmt wurden. 1) Die DAVIES-Formel liefert nur bei niedrigeren Ionenstärken genaue Aktivitätskorrekturen. 2) Die Aktivitätskoeffizienten selbst dürfen für Untersuchungen in derart hohen Frequenzbereichen nicht mehr als zeitlich konstant betrachtet werden. Sie beschreiben den Einfluß der Ionenwolke, für deren Relaxation ONSAGER und FALKENHAGEN [43] eine Beziehung abgeleitet haben. Danach sollte für einen 3-2-wertigen Elektrolyten der Einfluß der Ionenwolke schon im unteren MHz-Bereich nicht mehr voll zum Tragen kommen, d.h., die Aktivitätskorrekturen wären in Wirklichkeit kleiner, als sie mit der DAVIES-Formel bestimmt werden. (Für die Ionenstärke einer 0,1 M $Al_2(SO_4)_3$ - Lösung errechnet man für den Quotienten f_+f_-/f_{oo} immerhin 1/30.) Für den Grenzfall, daß die Ionenwolke sich überhaupt nicht ausbilden kann, erhält man mit den gleichen Annahmen wie oben für die Relaxationsfrequenz f_I einer diffusionskontrollierten Reaktion $f_I = 1$ GHz. Dieser Wert kommt dem gemessenen tatsächlich sehr viel näher.

VII. KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN DER $ScSO_4^+$-KOMPLEXBILDUNG

In diesem Kapitel soll über die Kinetik der Bildung von $ScSO_4^+$-Komplexen in wäßrigen Lösungen berichtet werden. Es wurde Scandium als Kation gewählt, da dieses im Vergleich zu anderen 3-wertigen Metallionen nur schwach hydrolysiert. Die Fragestellung ist die gleiche wie in Kapitel VI.

1. Meßergebnisse

Der Schallabsorptionskoeffizient wurde in wäßrigen $Sc_2(SO_4)_3$-Lösungen bei fünf verschiedenen Konzentrationen und 25°C im Frequenzbereich zwischen 0,23 MHz und 1,2 GHz gemessen. Für alle Lösungen wurde die Wasserstoffionenaktivität durch Zugabe von geringen Mengen $HClO_4$ auf pH = (2,4 ± 0,1) konstant gehalten. Die Meßergebnisse für die verschiedenen Lösungen sind in Abb. 11 zusammengefaßt. Sie konnten innerhalb ihrer Fehlerbreite jeweils mit einer Gleichung angepaßt werden, die einen dreistufigen Relaxationseffekt beschreibt. Die Abb. 12 zeigt für eine 0,033 M $Sc_2(SO_4)_3$ - Lösung die Meßwerte, die beste angepaßte Kurve (durchgezogene Linie) und die Beiträge der einzelnen Relaxationseffekte (gestrichelte Linie). Die Ergebnisse der besten Anpassungen werden in Tabelle IV angegeben.

2. Auswertung der Meßergebnisse

Die Meßergebnisse werden anhand des dreistufigen EIGEN-Mechanismus für die Ionenassoziation, wie er in der Einleitung ausführlich beschrieben ist, ausgewertet:

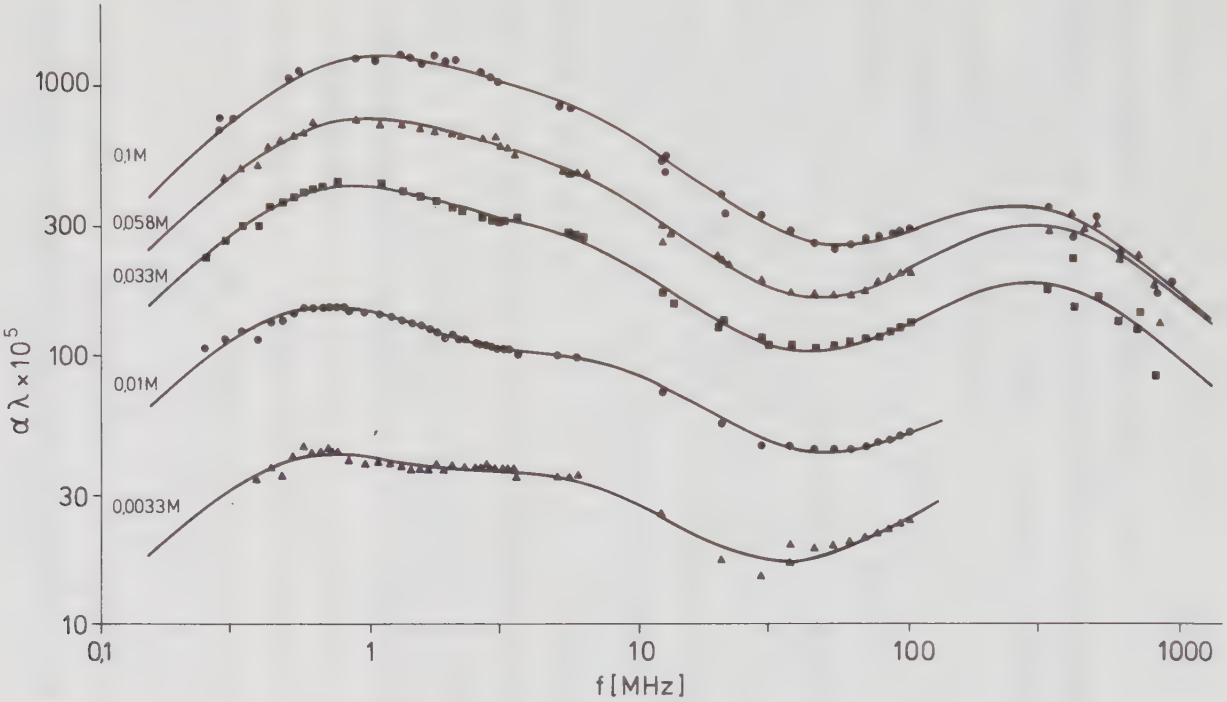

Abb. 11: $(\alpha\lambda)_{chem}$ für wäßrige $Sc_2(SO_4)_3$-Lösungen bei verschiedenen Konzentrationen und 25°C in Abhängigkeit von der Frequenz. Für alle Lösungen wurde die Wasserstoffionenaktivität konstant gehalten auf pH = (2,4 ± 0,1).

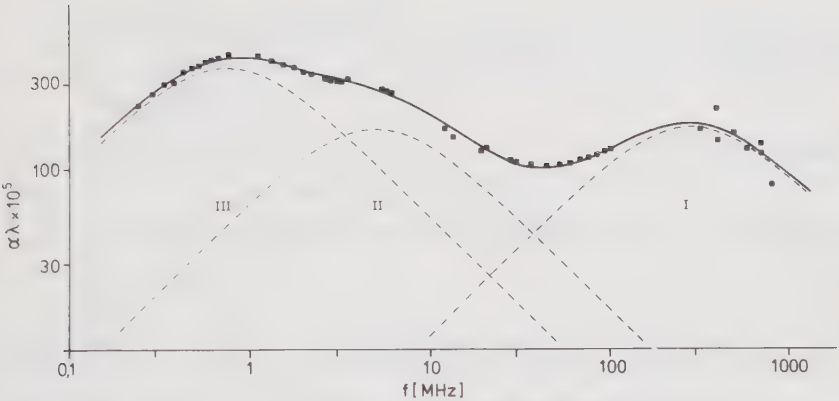

Abb. 12: $(\alpha\lambda)_{chem}$ für eine 0,033 M $Sc_2(SO_4)_3$ - Lösung (pH = 2,4) bei 25°C in Abhängigkeit von der Frequenz, die beste angepaßte Kurve (durchgezogene Linie) und die Beiträge der einzelnen Relaxationsstufen (gestrichelte Linie)

Tabelle IV

Relaxationsfrequenzen und -amplituden nach Gl. (VI,1) für wäßrige $Sc_2(SO_4)_3$ - Lösungen bei verschiedenen Konzentrationen und 25°C. Die Wasserstoffionenaktivität wurde konstant auf pH = (2,4 ± 0,1) gehalten.

c_t [M]	0,0033	0,01	0,033	0,058	0,1
f_I [MHz]	0,62	0,64	0,75	0,83	0,9
f_{II} [MHz]	5,2	6,8	5,0	4,7	5,0
f_{III} [MHz]	--	--	290	300	260
$\mu_I \cdot 10^5$	72,3	277	739	1300	2200
$\mu_{II} \cdot 10^5$	50,2	132	339	570	970
$\mu_{III} \cdot 10^5$	--	--	350	574	655
$B'' \cdot 10^{12}$ [sec]	--	--	1,1	-3,5	2,5

$$Sc^{3+} + SO_4^{2-} \underset{k'_{oo}}{\overset{k_{oo}}{\rightleftharpoons}} Sc(OH_2OH_2)SO_4^+ \underset{k'_o}{\overset{k_o}{\rightleftharpoons}} Sc(OH_2)SO_4^+ \underset{k'_i}{\overset{k_i}{\rightleftharpoons}} ScSO_4^+$$

$$\Updownarrow \qquad\qquad I \qquad\qquad II \qquad\qquad III$$

$$Sc^{3+} + HSO_4^- - H^+ \qquad\qquad (VII,1)$$

Das Gleichgewicht dieser Reaktionen ist durch die Stabilitätskonstanten

$$K_{oo} = \frac{k_{oo}}{k'_{oo}} = \frac{c_{oo} f_o}{c_+ f_+ c_- f_-} , \qquad (VII,2)$$

$$K_o = \frac{k_o}{k'_o} = \frac{c_o}{c_{oo}} \qquad (VII,3)$$

und

$$K_i = \frac{k_i}{k'_i} = \frac{c_i}{c_o} \qquad (VII,4)$$

bestimmt. Die Gesamtassoziationskonstante K_a ist

$$K_a = K_{oo}\left[1 + K_o (1+K_i)\right] = \frac{(c_{oo} + c_o + c_i) f_{oo}}{c_+ f_+ c_- f_-} . \qquad (VII,5)$$

(Werden die Aktivitätskoeffizienten mit der DAVIES-Formel bestimmt, haben gleichgeladene Ionen gleiche Aktivitätskoeffizienten $f_{oo} = f_o = f_i$. Die großen Dipolmomente der Komplexe werden dabei in erster Näherung vernachlässigt.)

Dem schnellsten Relaxationseffekt wird die Bildung des outer-outer-sphere - Komplexes, dem mittleren die Bildung des outer-sphere - Komplexes und dem langsamen die Bildung des inner-sphere - Komplexes zugeordnet.

a) Berechnung von Relaxationszeiten, Γ-Faktoren und Reaktionsvolumina für einen dreistufigen Ionenassoziationsmechanismus

In diesem Abschnitt sollen einige Größen zur Beschreibung des dreistufigen Relaxationseffektes hergeleitet werden, soweit sie für die Auswertung gebraucht werden und ihre Herleitung etwas aufwendiger ist.

α) Zunächst werden Beziehungen für die Relaxationszeiten τ_{II} und τ_{III} der outer-sphere - bzw. der inner-sphere - Komplexbildung hergeleitet. Für kleine Abweichungen vom Gleichgewicht werden die Geschwindigkeitsgleichungen für den mittleren und den langsamen Relaxationseffekt gegeben durch

$$\frac{d\delta c_o}{dt} = k_o \delta c_{oo} - k_o' \delta c_o + k_i' \delta c_i - k_i \delta c_o$$

und (VII,6)

$$\frac{d\delta c_i}{dt} = k_i \delta c_o - k_i' \delta c_i \ .$$

Die schnellste Reaktion I kann als im Gleichgewicht befindlich betrachtet werden

$$\delta K_{oo} = \delta\left(\frac{c_{oo} f_{oo}}{c_+ f_+ c_- f_-}\right) = 0 \ . \qquad \text{(VII,7)}$$

Aus der Massenerhaltung folgt

$$\delta c_+ + \delta c_{oo} + \delta c_o + \delta c_i = 0$$

und (VII,8)

$$(1+x)\delta c_- + \delta c_{oo} + \delta c_o + \delta c_i = 0 \ ,$$

wobei $x = K_s c_H (f_H/f_-)$ die Assoziation von SO_4^{2-} zu HSO_4^- be-

rücksichtigt. (K_s ist die Säurekonstante und $c_H f_H$ die Wasserstoffionenaktivität.)

Mit den Bedingungen in den Gln (VII,7) und (VII,8) kann das Gleichungssystem (VII,6) auf folgende Form gebracht werden:

$$\begin{aligned}\frac{d\delta c_o}{dt} &= -\left[k_o' + k_i + k_o A(c_t)\right]\delta c_o + \left[k_i' - k_o A(c_t)\right]\delta c_i \\ &= a_{11}\delta c_o + a_{12}\delta c_i \ , \\ \frac{d\delta c_i}{dt} &= k_i \delta c_o - k_i' \delta c_i \\ &= a_{21}\delta c_o + a_{22}\delta c_i\end{aligned} \qquad \text{(VII,9)}$$

mit

$$A(c_t) = \frac{\frac{f_{oo}}{f_+ f_-} K_{oo}\left[(1+x)\, c_- \frac{\gamma_+}{\gamma_{oo}} + c_+ \frac{\gamma_-}{\gamma_{oo}}\right]}{1 + \frac{f_{oo}}{f_+ f_-} K_{oo}\left[(1+x)\, c_- \frac{\gamma_+}{\gamma_{oo}} + c_+ \frac{\gamma_-}{\gamma_{oo}}\right]} = \frac{Q(c_t)}{1+Q(c_t)} \ . \qquad \text{(VII,10)}$$

Aus diesem Gleichungssystem können die Relaxationszeiten bestimmt werden zu

$$\frac{1}{\tau_{1,2}} = \frac{1}{2}\left(\sum \pm \sqrt{\sum^2 - 4\Pi}\right) \qquad \text{(VII,11)}$$

mit

$$\sum = -a_{11} - a_{22} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2}$$

und

$$\Pi = -a_{12}a_{21} + a_{11}a_{22} = \frac{1}{\tau_1}\frac{1}{\tau_2} \ .$$

Für die Berechnung von $1/\tau_{II}$ und $1/\tau_{III}$ wurde die Wurzel in Reihe entwickelt und nach dem ersten bzw. nach dem zweiten

Glied abgebrochen. Dies führt zu dem Ergebnis:

$$\frac{1}{\tau_{II}} = k_i' + k_i + k_o' + k_o A(c_t) \qquad \text{(VII,12)}$$

und

$$\frac{1}{\tau_{III}} = k_o' k_i' \frac{1 + K_o(1+K_i) A(c_t)}{k_i' + k_i + k_o' + k_o A(c_t)} . \qquad \text{(VII,13)}$$

Wie die numerische Auswertung (siehe unten) ergab, können die Relaxationseffekte II und III als entkoppelt betrachtet werden. Bricht man die Reihenentwicklung für die Wurzel in Gl. (VII,11) ein Glied später ab, so sind die dadurch zu erwartenden Korrekturen kleiner als 6 %. Auch bringt die Berücksichtigung der Assoziation der Säure in $Q(c_t)$ maximal eine Korrektur von 10 %. Diese Reaktion wurde deshalb bei der Amplitudenauswertung vernachlässigt.

ß) Für die Auswertung der Amplitude μ_{II} des mittleren Relaxationseffektes nach Gl. (VI,2) werden der Γ-Faktor und das Reaktionsvolumen (ΔV_{II}) berechnet. Es gelten für den Γ-Faktor

$$\Gamma_{II} = \frac{\delta c_o}{\delta \ln K_o} = \left[\frac{1}{c_o} - \frac{1}{c_{oo}} \frac{\delta c_{oo}}{\delta c_o} \right]^{-1} \qquad \text{(VII,14)}$$

und für eine Volumensänderung δV_{II}^{chem}, die sich auf Grund der chemischen Reaktion II ergibt,

$$\begin{aligned} \delta V_{II}^{chem} &= V \left[V_+ \frac{\delta c_+}{\delta c_o} + V_- \frac{\delta c_-}{\delta c_o} + V_{oo} \frac{\delta c_{oo}}{\delta c_o} + V_o \right] \delta c_o \\ &= V(\Delta V_{II}) \, \delta c_o , \end{aligned} \qquad \text{(VII,15)}$$

wobei die V_j die partiellen Molvolumen sind. Die Massenerhal-

tung dieser Reaktion

$$\delta c_+ + \delta c_{oo} + \delta c_o = 0$$

und (VII,16)

$$\delta c_- + \delta c_{oo} + \delta c_o = 0$$

liefert

$$\delta V_{II}^{chem} = V\left[- V_+ - V_- + (V_{oo} - V_+ - V_-)\frac{\delta c_{oo}}{\delta c_o} + V_o\right]\delta c_o \quad . \quad (VII,17)$$

Der Differenzenquotient $\delta c_{oo}/\delta c_o$ in den Gln (VII,14) und (VII,17) läßt sich aus der Massenbilanzgleichung (VII,16) und der Tatsache, daß sich die Reaktion I immer im Gleichgewicht befindet (VII,7), berechnen. Damit folgt

$$\Gamma_{II} = \left[\frac{1}{c_o} + \frac{1}{c_{oo}} A(c_t)\right] \quad . \quad (VII,18)$$

Mit den Reaktionsvolumen der Einzelschritte $(\Delta V_{oo}) = V_{oo} - V_+ - V_-$ und $(\Delta V_o) = V_o - V_{oo}$ erhält man

$$(\Delta V_{II}) = (\Delta V_o) + (\Delta V_{oo})\left[1 + Q(c_t)\right]^{-1} \quad . \quad (VII,19)$$

γ) Für die Auswertung der Amplitude μ_{III} des langsamen Relaxationseffektes werden der Γ-Faktor und das Reaktionsvolumen (ΔV_{III}) berechnet. Den Γ-Faktor erhält man aus

$$\Gamma_{III} = \frac{\delta c_i}{\delta \ln K_i} = \left[\frac{1}{c_i} - \frac{1}{c_o}\frac{\delta c_o}{\delta c_i}\right]^{-1} \quad . \quad (VII,20)$$

Für eine Volumensänderung δV_{III}^{chem}, die sich auf Grund der chemischen Reaktion III ergibt, gilt

$$\delta V_{III}^{chem} = V\left[V_+ \frac{\delta c_+}{\delta c_i} + V_- \frac{\delta c_-}{\delta c_i} + V_{oo} \frac{\delta c_{oo}}{\delta c_i} + V_o \frac{\delta c_o}{\delta c_i} + V_i \right] \delta c_i \qquad \text{(VII,21)}$$

$$= (\Delta V_{III})\, \delta c_i \,.$$

Die Reaktionen I und II befinden sich immer im Gleichgewicht (siehe oben):

$$\delta K_{oo} = \delta\left[\frac{c_{oo} f_{oo}}{c_+ f_+ c_- f_-} \right] = 0 \qquad \text{und} \qquad \delta K_o = \delta\left[\frac{c_o}{c_{oo}} \right] = 0 \qquad \text{(VII,22)}$$

Außerdem gilt für die Massenerhaltung

$$\delta c_+ + \delta c_{oo} + \delta c_o + \delta c_i = 0$$

und $\qquad$ (VII,23)

$$\delta c_- + \delta c_{oo} + \delta c_o + \delta c_i = 0 \,.$$

Aus diesen Bedingungen (VII,22) und (VII,23) können sämtliche Differenzenquotienten in den Gleichungen (VII,20) und (VII,21) berechnet werden. Die Rechnung liefert für den Γ-Faktor

$$\Gamma_{III} = \left[\frac{1}{c_i} + \frac{1}{c_o} A(c_t) \right]^{-1} \,. \qquad \text{(VII,24)}$$

Mit den Reaktionsvolumen der Einzelschritte erhält man für das Reaktionsvolumen (ΔV_{III})

$$(\Delta V_{III}) = (\Delta V_i) + \left\{ (\Delta V_o) + (\Delta V_{oo})[1 + Q(c_t)]^{-1} \right\} (1+K_o)^{-1} \qquad \text{(VII,25)}$$

$$= (\Delta V_i) + (\Delta V_{II})(1+K_o)^{-1}$$

mit

$$(\Delta V_i) = V_i - V_o \,.$$

b) Die numerische Auswertung der Meßergebnisse

Im folgenden werden die Konzentrationsabhängigkeiten der Meßgrößen ausgewertet.

α) Für die Auswertung der Konzentrationsabhängigkeit von $1/\tau_{III}$ werden zunächst die Gln (VII,12) und (VII,13) betrachtet, die Beziehungen für $1/\tau_{II}$ und $1/\tau_{III}$ angeben. Wie aus Tabelle IV hervorgeht, ist $1/\tau_{II}$ unabhängig von der Konzentration. Dafür gibt es zwei mögliche Erklärungen: i) $k_o A(c_t) \ll k_i' + k_i + k_o'$ oder ii) $A(c_t) \approx 1$ für alle untersuchten Konzentrationen. Da der Fall ii) im Widerspruch steht zur gemessenen Konzentrationsabhängigkeit von $1/\tau_{III}$, läßt sich mit der Bedingung i) die Gl. (VII,13) vereinfachen zu

$$\frac{1}{\tau_{III}} = k_{III}\left[1 + K_o(1+K_i)A(c_t)\right] \qquad \text{(VII,26)}$$

mit

$$k_{III} = \frac{k_o' k_i'}{k_i' + k_i + k_o'} .$$

Die Konzentrationsabhängigkeit der gemessenen $1/\tau_{III}$ - Werte wurde mit dieser Gleichung ausgewertet, deren beste Anpassung an die Meßwerte in Abb. 13 dargestellt ist. Sie ergab für die Gesamtassoziationskonstante $K_a = 800\ M^{-1}$, für das Produkt $K_o(1+K_i) = 2{,}8$ und für die Geschwindigkeitskonstante $k_{III} = 2{,}4 \cdot 10^6\ sec^{-1}$. Mit Gl. (VII,5) folgt aus diesen Ergebnissen für die Stabilitätskonstante des outer-outer-sphere - Komplexes $K_{oo} = 220\ M^{-1}$.

ß) Als nächstes wurde die Relaxationsamplitude μ_I für die schnellste Reaktion gemäß Gl. (VI,2) ausgewertet. Der Γ-Faktor

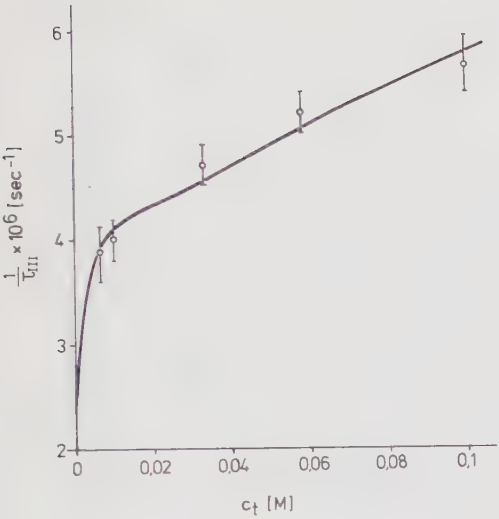

Abb. 13

$1/\tau_{III}$ in Abhängigkeit von der Einwaagekonzentration

ergibt sich für die Reaktion zu

$$\Gamma_I = \frac{\delta c_{oo}}{\delta \ln K_{oo}} = \left[\frac{1}{c_+} + \frac{1}{c_-} + \frac{1}{c_{oo}} \right]^{-1} \qquad \text{(VII,27)}$$

und kann damit aus der Einwaagekonzentration und den Konstanten K_a und K_{oo} berechnet werden. Damit kann aus den gemessenen Amplituden μ_I nach Gl. (IV,2) das Reaktionsvolumen (ΔV_I) bestimmt werden. Die Auswertung ergab (ΔV_I) = (ΔV_{oo}) = 15 cm^3 Mol^{-1}.

γ) Mit diesen Ergebnissen ist es möglich, die Konzentrationsabhängigkeit der Amplituden μ_{II} und μ_{III} des mittleren bzw. des langsamen Relaxationseffektes auszuwerten. Die Konstante K_{oo} und das Produkt $K_o(1+K_i)$ sind bekannt. Wird eine weitere Konstante, z.B. K_o, vorgegeben, so lassen sich bei gegebener Einwaagekonzentration die Konzentrationen sämtlicher Spezies und damit auch Γ_{II} und Γ_{III} berechnen. Nach Gl. (VI,2) kann mit

diesen τ_{II} und τ_{III} und den Meßwerten für μ_{II} bzw. μ_{III} für jede Einwaagekonzentration c_t ein Zahlenwert für (ΔV_{II}) bzw. (ΔV_{III}) ermittelt werden. Da (ΔV_{oo}) bekannt ist, lassen sich die (ΔV_{II})-Werte nach Gl. (VII,19) aufspalten, und man erhält für jedes c_t einen Zahlenwert für (ΔV_o). Diese werden gemittelt; mit dem Mittelwert und dem Wert für (ΔV_{oo}) kann aus den Zahlenwerten für (ΔV_{III}) nach Gl. (VII,25) auch ein Mittelwert für (ΔV_i) bestimmt werden. Mit diesen Mittelwerten für die Reaktionsvolumen (ΔV_o) und (ΔV_i) werden die Relaxationsamplituden μ_{II} und μ_{III} zurückgerechnet und mit den gemessenen verglichen. Durch eine Variation von K_o wird nach einer Methode der kleinsten Fehlerquadrate die beste Anpassung gesucht. Die jeweils beste Anpassung an die Meßwerte für μ_{II} und μ_{III} ist in Abb. 14 bzw. in Abb. 15 dargestellt. Als Ergebnisse wurden $K_o = 0{,}5$, $(\Delta V_o) = 7{,}1\,cm^3\,Mol^{-1}$ und $(\Delta V_i) = 2{,}6\,cm^3\,Mol^{-1}$ erhalten. Mit dem Produkt $K_o(1+K_i) = 2{,}8$ folgt $K_i = 4{,}6$.

Da die Relaxationsamplitude quadratisch vom Reaktionsvolumen abhängt, ergeben sich bei der Ermittlung der Zahlenwerte für (ΔV_o) bzw. (ΔV_i) immer quadratische Gleichungen. Wie aus den Abbn 14 und 15 ersichtlich ist, gibt es daher für jedes K_o zwei zugehörige Werte für (ΔV_o) bzw. (ΔV_i). Aus den Abbildungen geht jedoch auch deutlich hervor, daß nur immer eine der Lösungen der quadratischen Gleichungen den gleichen Trend wie die Meßwerte zeigt.

δ) Es wurde gezeigt, daß $k_o A(c_t) \ll k_i' + k_i + k_o$ ist. Daher kann statt Gl. (VII,12) für die Relaxationszeit

$$\frac{1}{\tau_{II}} = k_i'(1+K_i) + k_o \qquad \text{(VII,28}$$

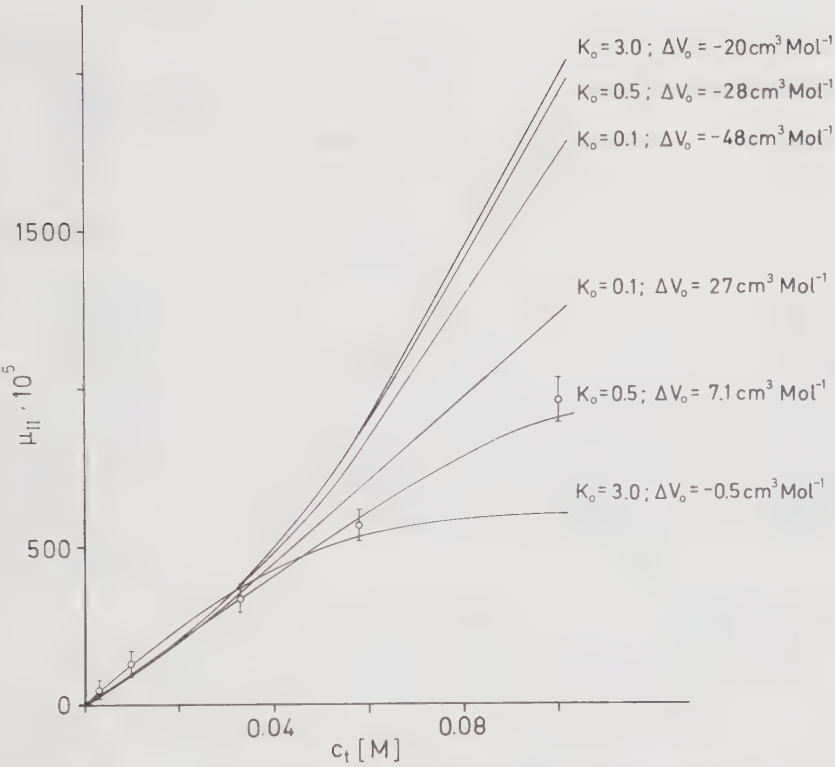

Abb. 14: Die Relaxationsamplitude μ_{II} in Abhängigkeit von der Einwaagekonzentration

geschrieben werden. Die Beziehung für die Geschwindigkeitskonstante k_{III} wurde in Gl. (VII,25) mit

$$k_{III} = \frac{k_i' k_o'}{k_i' (1+K_i) + k_o}$$

angegeben. Da k_{III} bei der Auswertung der Konzentrationsabhängigkeit von $1/\tau_{III}$ bestimmt wurde und da $1/\tau_{II}$ gemessen wurde, sind nur die Geschwindigkeitskonstanten k_i' und k_o' in den Gln

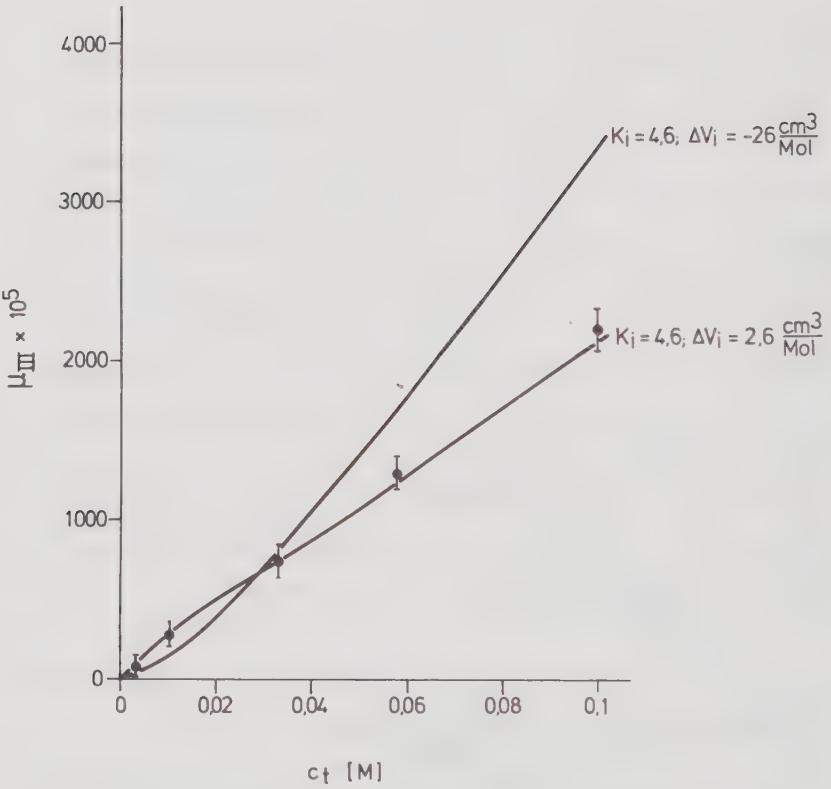

Abb. 15: Die Relaxationsamplitude μ_{III} in Abhängigkeit von der Einwaagekonzentration

(VII,28) und (VII,26) unbekannt und können daher berechnet werden. Das Ergebnis dieser Rechnung ist $k_i' = 1{,}6 \cdot 10^7\ sec^{-1}$ und $k_o' = 0{,}4 \cdot 10^7\ sec^{-1}$.

ε) Für den schnellsten Relaxationseffekt wird eine Konzentrationsabhängigkeit gemäß

$$\frac{1}{\tau_I} = k'_{oo}\left[1 + \frac{f_+ f_-}{f_{oo}} K_{oo}\left(c_+ \frac{\gamma_-}{\gamma_{oo}} + c_- \frac{\gamma_+}{\gamma_{oo}}\right)\right] \qquad \text{(VII,29)}$$

mit $K_a = 800\ M^{-1}$ und $K_{oo} = 222\ M^{-1}$ erwartet. Die Meßeffekte für diese Reaktion sind jedoch so klein, daß diese Abhängigkeit nicht beobachtet werden konnte. Für eine 0,033 M $Sc_2(SO_4)_3$-Lösung mißt man eine Relaxationsfrequenz $f_I = 290$ MHz. Nach Gl. (VII,29) errechnet man daraus für die Geschwindigkeitskonstanten $k'_{oo} = 9 \cdot 10^8\ sec^{-1}$ und mit $K_{oo} = 220\ M^{-1}$ folgt $k_{oo} = 2 \cdot 10^{11}\ sec^{-1} M^{-1}$.

3. Diskussion

Erstmalig konnten für einen dreistufigen Ionenassoziationsmechanismus allein aus kinetischen Messungen sämtliche Geschwindigkeitskonstanten und die drei Reaktionsvolumen für die Einzelschritte bestimmt werden. Die Ergebnisse seien hier noch einmal zusammengefaßt:

$$k_{oo} = 2 \cdot 10^{11}\ M^{-1} sec^{-1}$$
$$k'_{oo} = 9 \cdot 10^{8}\ sec^{-1} \qquad K_{oo} = 220\ M^{-1}$$

$$k_o = 0{,}5 \cdot 10^{7}\ sec^{-1}$$
$$k'_o = 0{,}4 \cdot 10^{7}\ sec^{-1} \qquad K_o = 0{,}5$$

$$k_i = 7{,}4 \cdot 10^{7}\ sec^{-1}$$
$$k'_i = 1{,}6 \cdot 10^{7}\ sec^{-1} \qquad K_i = 4{,}6$$

$$K_a = 800\ M^{-1}$$

$$\Delta V_{oo} = 15\ cm^3\ Mol^{-1}$$
$$\Delta V_o = 7{,}1\ cm^3\ Mol^{-1}$$
$$\Delta V_i = 2{,}6\ cm^3\ Mol^{-1}$$

Die Kinetik der Bildung von Sc^{3+}-Komplexen ist bisher lediglich von GEIER [44] untersucht worden, der die Relaxation von Sc^{3+}

und Murexid in wäßrigen Lösungen mit der Temperatur-Sprungmethode gemessen hat. Seine Meßwerte hat GEIER mit einem einstufigen Assoziationsmechanismus

$$M_{aq} + L_{aq} \underset{\overleftarrow{k}}{\overset{\vec{k}}{\rightleftharpoons}} ML$$

diskutiert und für die Geschwindigkeitskonstante der Assoziation $\vec{k} = 4{,}8 \cdot 10^7\ M^{-1}\ sec^{-1}$ angegeben. Ein direkter Vergleich des Wertes mit Ergebnissen dieser Arbeit ist ohne weitere Annahmen nicht möglich. Eine Abschätzung mit Hilfe der FUOSS-Gleichung liefert jedoch aus $\vec{k}$ einen Wert für die Geschwindigkeitskonstante k_i, der von gleicher Größenordnung ist wie der in dieser Arbeit ermittelte.

Ebenfalls in Übereinstimmung mit der Arbeit von GEIER ist das Ergebnis, daß sich der inner-sphere - Komplex des Scandiums verhältnismäßig schnell bildet: ATKINSON und KOR [10] geben die Geschwindigkeitskonstante k_i der inner-sphere - Komplexbildung für $MnSO_4$ in wäßrigen Lösungen mit $k_i = 4{,}8 \cdot 10^7\ sec^{-1}$ an. Das Mn^{2+}-Ion hat fast exakt den gleichen Radius wie das Sc^{3+}-Ion. Da dieses höher geladen ist, sollte man für $Sc_2(SO_4)_3$ eine deutlich kleinere Geschwindigkeitskonstante k_i erhalten. Für sie wurde jedoch $k_i = 7{,}4 \cdot 10^7\ sec^{-1}$ ermittelt. Dieses überraschende Ergebnis kann mit einem Wechsel in der Koordinationszahl des Sc^{3+}-Ions erklärt werden: Nach GARRICK [45] wächst die Koordinationszahl eines Ions mit seinem Radius. Da sich die Koordinationszahl ja nicht stetig ändert, gibt es für die Ionenradien Bereiche, in denen verschieden koordinierte Ionen nebeneinander existieren können. Ionen, deren Radien in diesen Bereichen liegen, besitzen damit eine relativ labile innerste Sol-

vathülle. Kleine, dreiwertige Ionen wie Al^{3+} und Ga^{3+} sind im allgemeinen sechsfach und große dreiwertige Ionen wie die Lanthanide sind häufig acht- oder neunfach koordiniert [46,47]. Das Sc^{3+}-Ion liegt mit seinem Radius von 0,81 Å genau dazwischen, und tatsächlich ist sowohl sechsfach [48] als auch achtfach [49] koordiniertes Sc^{3+} bekannt.

In Kapitel VI wurden die Geschwindigkeitskonstanten $k = 6{,}2 \cdot 10^{10}\ M^{-1}\ sec^{-1}$ und $k' = 1{,}2 \cdot 10^{8}\ sec^{-1}$ für die Bildung des outer-outer-sphere - Komplexes für $Al_2(SO_4)_3$ gemäß den Gln (VI,3) und (VI,4) berechnet. Da sich die Diffusionskoeffizienten von Al^{3+} und Sc^{3+} kaum unterscheiden, gelten die Zahlenwerte auch für die outer-outer-sphere - Komplexbildung des $Sc_2(SO_4)_3$. Ein Vergleich mit den experimentell ermittelten Werten zeigt das gleiche Verhalten wie beim $Al_2(SO_4)_3$: Die experimentell ermittelten Werte sind z.T. erheblich größer als die theoretischen. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten wurde im Abschnitt (VII,2) ausführlich diskutiert.

Die Stabilitätskonstante des outer-outer-sphere - Komplexes wurde bestimmt zu $K_{oo} = 220\ M^{-1}$. Nach der FUOSS-Formel entspricht diesem Wert für einen 3-2-wertigen Elektrolyten ein Mittelpunktsabstand der Ionen im Komplex von r = 9 Å. Dieser Abstand ist fur einen outer-outer-sphere - Komplex zweifellos zu groß. Einfache geometrische Betrachtungen zeigen, daß er kleiner als 6.5 Å sein sollte.

Für 3-2-wertige Elektrolyte, wie $Al_2(SO_4)_3$, $Ga_2(SO_4)_3$ und $La_2(SO_4)_3$, werden von verschiedenen Autoren (zitiert in [37]) für die Gesamtassoziationskonstante $K_a = 10^{3{,}0 \pm 0{,}5}\ M^{-1}$ angegeben. Der in dieser Arbeit ermittelte Wert von $K_a = 10^{2{,}9}$

M^{-1} stimmt damit sehr gut überein. Auch hier zeigt sich wieder, daß kinetische Meßmethoden geeignet sind, Stabilitätskonstanten recht genau zu bestimmen.

BECHTLER, BREITSCHWERDT und TAMM diskutieren ihre Ultraschallmessungen an 2:2-wertigen Elektrolytlösungen mit einem dreistufigen Assoziationsmechanismus und geben für die Reaktionsvolumen der Einzelschritte zwei Sätze möglicher Zahlenwerte, zwischen denen sie auf Grund ihrer eigenen Messungen nicht entscheiden konnten. Die Werte sind für den ersten Satz

$$\Delta V_{oo} = (16 \pm 2)\,\frac{cm^3}{Mol},\quad \Delta V_o = -(14 \pm 1)\,\frac{cm^3}{Mol} \text{ und } \Delta V_i = (10 \pm 4)\,\frac{cm^3}{Mol}$$

und für den zweiten Satz

$$\Delta V_{oo} = (12 \pm 4)\,\frac{cm^3}{Mol},\quad \Delta V_o = -(17 \pm 2)\,\frac{cm^3}{Mol} \text{ und } \Delta V_i = (10 \pm 4)\,\frac{cm^3}{Mol}.$$

Das Charakteristische für beide Werte-Sätze ist, daß die ΔV_o-Werte ein anderes Vorzeichen haben als die ΔV_{oo}- und ΔV_i-Werte. Für diesen Vorzeichenwechsel konnten jedoch keinerlei physikalische Gründe angegeben werden.

Die in dieser Arbeit erhaltenen Reaktionsvolumen haben für alle drei Schritte das gleiche Vorzeichen:

$$\Delta V_{oo} = 15\,\frac{cm^3}{Mol}\ ,\quad \Delta V_o = 7{,}1\,\frac{cm^3}{Mol} \text{ und } \Delta V_i = 2{,}6\,\frac{cm^3}{Mol}\ ,$$

was zu erwarten ist, da die Wasserstruktur um so dichter ist, je weiter die Ladungen voneinander getrennt sind.

VIII. ZUSAMMENFASSUNG

Mit dieser Arbeit soll ein Beitrag zur Aufklärung des Mechanismus und der Thermodynamik der Bildung von schwachen Metallkomplexen in Lösungen geleistet werden. Wie kinetische Untersuchungen bereits vor Jahren gezeigt haben, liegt der Ionenassoziation ein mehrstufiger Mechanismus zugrunde, der durch die diskrete Natur der Solvatationsschichten bedingt wird. In dieser Arbeit wird vor allem über kinetische Untersuchungen zur Bildung solvensseparierter Komplexe berichtet und die Frage nach der Mehrstufigkeit der Ionenassoziation eingehend diskutiert.

Solvensseparierte Komplexe bilden sich im Nanosekundenbereich, während die Bildung von Kontaktkomplexen zumeist um Größenordnungen langsamer ist. Es gibt zwei Möglichkeiten, aus kinetischen Messungen Informationen über die Bildung solvensseparierter Komplexe zu erhalten:

1. Aussagen über das Gleichgewicht lassen sich aus der Konzentrationsabhängigkeit der Relaxationszeit und -amplitude der langsameren Reaktion gewinnen.
2. Mit Ultraschall-Methoden lassen sich Relaxationseffekte der Bildung solvensseparierter Komplexe direkt beobachten.

Die für diese Arbeit erforderlichen Experimente wurden mit verschiedenen Relaxationstechniken ausgeführt. Im einzelnen wurden benutzt eine Drucksprungapparatur mit Leitfähigkeitsdetektion, die es erlaubt, Relaxationszeiten im Bereich zwischen 70 µsec und 100 sec mit hoher Präzision zu bestimmen, eine Ultraschall-Resonatortechnik, eine Ultraschall-Pulsapparatur mit konstantem Wandlerabstand und eine Hyperschall-Pulsapparatur. Nachdem

im Rahmen dieser Arbeit der Meßbereich der Resonatorapparatur wesentlich erweitert worden war, stand für die Ultraschalluntersuchungen ein Meßbereich zwischen 230 KHz und 1,5 GHz zur Verfügung.

Als Beispiel für die erste Möglichkeit wurde Nickelacetat in wäßriger Lösung gewählt. Mit der Drucksprungapparatur wurde die Relaxationszeit der inner-sphere - Komplexbildung mit einer Genauigkeit von $\pm$ 2% bestimmt. Daher konnte aus deren Konzentrationsabhängigkeit die Gesamtassoziationskonstante ermittelt werden. Da die Meßergebnisse für das $NiAc_2$ mit einem zweistufigen Mechanismus interpretiert werden konnten, war es möglich, die Gesamtassoziationskonstante aufzuspalten: Erstmalig für die Komplexbildung von Nickel wurden die Stabilitätskonstanten für den outer-sphere - Komplex und für den inner-sphere - Komplex experimentell bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit für die inner-sphere - Komplexbildung lieferte die Aktivierungsenergien und die Reaktionsenthalpie für diese Reaktion. Aus der Relaxationsamplitude konnte das Gesamtreaktionsvolumen der Bildung des inner-sphere - Komplexes aus den Ionen ermittelt werden. Mit Hilfe der Ultraschallmessungen wurde auch diese aufgespalten in die Reaktionsvolumen für die Einzelschritte der Ionenassoziation.

Zur zweiten Untersuchungsmethode wurden $Al_2(SO_4)_3$ und $Sc_2(SO_4)_3$ in wäßrigen Lösungen mit den Ultraschallrelaxationstechniken untersucht. Wie aus den Meßergebnissen hervorgeht, kann als gesichert gelten, daß sich in 3-2-wertigen Elektrolyten die Ionenassoziation nach einem dreistufigen Mechanismus vollzieht. In beiden Lösungen werden eindeutig mindestens drei

Relaxationseffekte gemessen. Der zur Verfügung stehende Meßbereich war so groß, daß alle drei Relaxationsstufen der $Sc(SO_4)_3^-$-Lösung im Ultraschall untersucht werden konnten. Es wurde die Konzentrationsabhängigkeit der Relaxationszeiten und der -amplituden gemessen.

Durch eine Auswertung dieser Abhängigkeiten war es möglich, für einen dreistufigen Ionenassoziationsmechanismus folgende Größen zu bestimmen: Sämtliche Geschwindigkeitskonstanten, die Stabilitätskonstanten für den outer-outer-sphere - Komplex, für den outer-sphere - Komplex und für den inner-sphere - Komplex und damit auch die Gesamtassoziationskonstante sowie die Reaktionsvolumen für jeden Reaktionsschritt. Alle Größen wurden allein aus kinetischen Untersuchungen gewonnen.

Damit ist es erstmalig gelungen, für die drei Schritte einer Ionenassoziation die kinetischen und thermodynamischen Parameter experimentell zu bestimmen. Dies war nur möglich, weil auch die Relaxationsamplituden ausgewertet wurden, deren Konzentrationsabhängigkeit bisher von den meisten Autoren unberücksichtigt geblieben war.

Die Hyperschallmessungen wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Prof. S. Petrucci (Polytechnic Institute of New York) im III. physikalischen Institut der Universität Göttingen durchgeführt. Die dazu benötigte Apparatur stellte Herr Prof. R. Pottel zur Verfügung, und die Herren Dr. K. Giese und Dipl.-Phys. W. Berger waren bei der Einarbeitung in die Meßtechnik behilflich. Die Ultraschall-Pulsapparatur stellte Herr Dr. F. Eggers (Max-

Planck-Institut für biophysikalische Chemie, Göttingen) zur Verfügung. Ich danke diesen Herren herzlich für ihr Entgegenkommen.

IX. LITERATUR

[1] N. BJERRUM; Kgl. danske Vidensk. math.-fysikc Medd. 7, 9 (1926).

[2] R.M. FUOSS and C.A. KRAUS; J. Amer. Chem. Soc. 55, 21, 1019 (1933).

[3] R.M. FUOSS; J. Amer. Chem. Soc. 80, 5059 (1958).

[4] M. SZWARC; Carbanions, Living Polymers, and Electron Transfer Processes, Chapter 5, Interscience, New York, 1968.

[5] M. EIGEN, G. KURTZE und K. TAMM; Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 57, 103 (1953).

[6] M. EIGEN und K. TAMM; Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 66, 93, 107 (1962).

[7] A. BECHTLER, K.G. BREITSCHWERDT, and K. TAMM; J. Chem. Phys. 52, 2975 (1970).

[8] K. FRITSCH, C.J. MONTROSE, J.L. HUNTER, and J.F. DILL; J. Chem. Phys. 52, 2242 (1970).

[9] G. ATKINSON and S. PETRUCCI; J. Phys. Chem. 70, 3122 (1966).

[10] G. ATKINSON and S.K. KOR; J. Phys. Chem. 71, 673 (1967).

[11] M. EIGEN and L. De MAEYER; in: Techniques of Chemistry, Vol. VI, Part II, p. 63 (G.G. HAMMES, ed.), 3rd. ed., Wiley, New York, 1974.

[12] H. STREHLOW und M. BECKER; Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 63, 457 (1959).

[13] W. KNOCHE und G. WIESE; Chem. Instr. 5, 91 (1973-1974).

[14] M. KRIŽAN and H. STREHLOW; Chem. Instr. 5, 99 (1973-1974).

[15] H. STREHLOW and J. JEN; Chem. Instr. 3, 47 (1971).

[16] F. EGGERS and K. KUSTIN; "Ultrasonic Methods" in: Methods in Enzymology, Vol. XVI, p. 55, (K. KUSTIN, ed.), Academic Press, New York, 1969;
J. STUEHR; in: Techniques of Chemistry, Vol. VI, Part II, p. 237, (G.G. HAMMES, ed.), 3rd. ed., Wiley, New York, 1974.

[17] F. EGGERS; Acustica 19, 323 (1967-1968).

[18] F. EGGERS and Th. FUNCK; Rev. Sci. Instr. 44, 969 (1973).

[19] E. MEYER und E.G. NEUMANN; Physikalische und Technische Akustik, Vieweg, Braunschweig, 1967.

[20] A. LABHARDT und G. SCHWARZ; Ber. Bunsenges. physik. Chem. 80, 83 (1976).

[21] T.F. HUETER and R.H. BOLT; Sonics, p. 102, Wiley, New York, 1955.

[22] K.G. PLASS; Acustica, 19, 236 (1967-1968).

[23] W. BERGER; Diplomarbeit, Göttingen 1976.

[24] H.E. BÖMMEL and K. DRANSFELD; Phys. Rev. Letters 1, 234 (1958).

[25] A. BONSEN, F. EGGERS, and W. KNOCHE; Inorg. Chem., im Druck.

[26] W. KNOCHE, C.A. FIRTH, and D. HESS; Adv. Mol. Relax. Proc. 6, 1 (1974).

[27] M. KRISHNAMARUTHI and M. SURYANARAYANA; J. Phys. Soc. Japan, 15, 345 (1960).

[28] C.W. DAVIES; J. Chem. Soc. (London), 1938, 2093.

[29] G. ATKINSON, M.M. EMARA, and R. FERNANDEZ-PRINI; J. Phys. Chem. 78, 1913 (1974).

[30] T. YASUNAGA; in: Chemical and Biological Applications of Relaxation Spectrometry, (E. WYN-JONES, ed.), Dordrecht-Holland, 1975.

[31] K. KUSTIN and J. SWINEHART; Prog. Inorg. Chem. 7, 107 (1968).

[32] R.G. WILKINS; Accounts Chem. Rev. 3, 408 (1970).

[33] H. HOFFMANN; Ber. Bunsenges. physik. Chem. 73, 432 (1969).

[34] R. FUENTES, L.O. MORGAN, and N.A. MATWIYOFF; Inorg. Chem. 14, 1837 (1975).

[35] M. MATUŠEK und H. STREHLOW; Ber. Bunsenges. physik. Chem. 73, 982 (1969).

[36] J. HELISCH; Dissertation, Göttingen 1974.

[37] Stability Constants of Metal Ion Complexes, (L.G. SILLÉN and A.E. MARTELL, eds), The Chemical Society, London, 1964; Suppl. 1, The Chemical Society, London 1971.

[38] C. KALIDAS, W. KNOCHE und D. PAPADOPOULOS; Ber. Bunsenges. physik. Chem. 75, 106 (1971).

[39] J. STUEHR and E. YEAGER; Phys. Acoustics, Vol. II, Part A, p. 351 (W.P. MASON, ed.), Academic Press, New York and London, 1965.

[40] P. DEBYE; J. Electrochem. Soc. 82, 265 (1942).

[41] M. EIGEN; Z. physik. Chem., N.F., 1, 176 (1954).

[42] G. KORTÜM; Lehrbuch der Elektrochemie, S. 263, 5. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, 1972.

[43] H. FALKENHAGEN; Theorie der Elektrolyte, S. Hirzel, Stuttgart, 1971.

[44] G. GEIER; Ber. Bunsenges. physik. Chem. 69, 617 (1965).

[45] F.J. GARRICK; Phil. Mag. 9, 131 (1930).

[46] G.R. CHOPPIN; Pure Appl. Chem. 27, 23 (1971).

[47] F.A. COTTON and G. WILKINSON; Advanced Inorganic Chemistry, p. 1061, 3rd. ed., Interscience, New York, 1972.

[48] C.K. JØRGENSEN; Inorganic Complexes, Academic Press, London, 1963.

[49] E.L. MUETTERTIES and C.M. WRIGHT; J. Amer. Chem. Soc. 87, 4706 (1965).

LEBENSLAUF

Am 11. Mai 1946 wurde ich, Alexander BONSEN, als Sohn des Konstrukteurs Karl BONSEN und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. ERNST, in Braunschweig geboren. Dort besuchte ich von meinem siebenten Lebensjahr an vier Jahre die Diesterwegschule und danach die Hoffmann-von-Fallersleben-Schule. Im Jahre 1960 übersiedelten meine Eltern nach Hildesheim, wo ich bis zur mittleren Reife zur Freiherr-vom-Stein-Schule ging. Ab Ostern 1964 besuchte ich das Scharnhorstgymnasium in Hildesheim, an dem ich im Herbst 1966 meine Reifeprüfung bestand.

Meinen Grundwehrdienst leistete ich von Oktober 1966 bis März 1968 in Hamburg und in Barme ab.

Im April 1968 immatrikulierte ich mich an der Georg-August-Universität Göttingen für das Fach Physik. Das Diplomvorexamen in Physik bestand ich im Herbst 1970. Im Frühjahr 1972 begann ich meine Diplomarbeit mit dem Thema "Aufbau eines Ultraschall-Meßplatzes zur Untersuchung der chemischen Relaxation von Metallkomplexen" unter der Leitung von Herrn Professor Dr. H. STREHLOW, Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie, Göttingen. Im Herbst 1973 bestand ich an der Universität Göttingen die Diplom-Hauptprüfung für Physiker.

Die vorliegende Arbeit wurde ebenfalls unter der Leitung von Herrn Professor Dr. H. STREHLOW vom November 1973 bis Mai 1976 angefertigt.

Während meines Studiums hörte ich Vorlesungen bei den Her-

ren Professoren BROCKMANN, CHRISTIAN, FLAMMERSFELD, GLEMSER, KOHLER, LÜDERS, MAAK, POTTEL, STREHLOW und WAGNER.